

Ein Hybrides Simulationsverfahren für die gegenseitige Orientierung und das anschließende Verschmelzen zweier Nanopartikel

Von der Fakultät für Physik
der Universität Duisburg-Essen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation

von

Martin Josef Fendrich

aus Rheinberg

Referent: Prof. Dr. D. E. Wolf

Korreferent: Prof. Dr. C. Heiliger

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juni 2012

Zusammenfassung

Die fundamentalen atomaren Vorgänge beim Versintern eines Nano-Pulvers zu einem festen, nanostrukturierten Material sind bisher kaum verstanden. Aber genau diese Vorgänge bestimmen letzten Endes die Eigenschaften des Nanomaterials. Für die experimentelle Beobachtung sind die relevanten Zeitskalen im Nanosekunden-Bereich viel zu kurz, für die etablierten Simulationstechniken hingegen zu lang. Die vorliegende Arbeit beschreibt ein neuartiges, hybrides Simulationsverfahren, mittels welchem die geläufige Modellkonfiguration zweier sphärischer Partikel in anfänglich losem Kontakt untersucht wird. Durch die Verknüpfung von kinetischer Monte-Carlo-Methode mit einer deterministischen Starrkörperdynamik wird hierbei eine Erweiterung der darstellbaren Zeitspanne um drei Größenordnungen erreicht, ohne auf atomare Auflösung zu verzichten. Dieses gelingt durch ein sorgfältig abgestimmtes Modell mit wenigen Parametern, wobei hiermit gewisse Einschränkungen an die beschreibbaren Materialien einhergehen.

Das charakteristische Verhalten der untersuchten Systeme besteht aus einer kurzen Phase der gegenseitigen Umorientierung der Partikel, gefolgt von einer langen Phase des Verschmelzens zu einem mehr oder weniger kompakten Körper. Während die mittlere Dauer der ersten Phase linear mit der Partikelgröße anwächst, wird für die Zeit der anschließenden Relaxation in vielen Fällen das aus der klassischen Kontinuumstheorie bekannte R^4 -Gesetz bestätigt. Häufig aber führt eine besondere Form der Korngrenze auch zum Verharren in einem Zustand, der weit vom thermischen Gleichgewicht entfernt ist.

Die statistische Auswertung der umfangreichen Simulationsreihen ergibt weiter, dass besonders die kleinsten Partikel zunächst derart rotieren, dass sich deren Kristallgitter entweder perfekt überdecken oder dass sich eine niedrigenergetische Korngrenze ausbilden kann. Unter diesen verhilft überraschenderweise die am häufigsten beobachtete Zwillingsgrenze zu einer deutlich verkürzten Relaxationszeit des Systems im Vergleich zu allen anderen Fällen einschließlich des kohärenten Gitters. Mit zunehmendem Radius finden sich die Primärpartikel dagegen häufiger in einer für ein schnelles Verschmelzen ungünstigen Orientierung ein, sodass das beobachtete Prinzip “Ausrichten und Versintern“ als eine reine Nano-Eigenschaft identifiziert wird.

Abstract

The fundamental atomic processes which govern the properties of a solid nanostructured material being converted from a nanopowder by thermal sintering are still largely unknown. While the relevant time scales in the order of nanoseconds are by far too short for experimental observation, they are too long to be captured by traditional simulation techniques. In this thesis I describe a new, hybrid simulation scheme which is used in order to explore the popular model case of two spherical particles brought into loose contact. By combining the kinetic Monte-Carlo approach with deterministic rigid body dynamics we achieved to expand the coverable real time by three orders of magnitude, without losing atomic resolution. This is gained by careful tuning of the few parameters in a simplified model that in turn leads to some restrictions concerning the type of material to be addressed.

The characteristic behaviour of the simulated systems can be summarized by a short phase of mutual realignment, followed by a long regime of coalescence into a more or less compact body. The average duration of the first phase is found to grow linearly with the particles' radii. The classical continuum model prediction of a R^4 law for the relaxation time is confirmed in many cases, but completely fails in others, where a certain kind of grain boundary leads to a persistent state far away from thermal equilibrium.

A statistical analysis of extensive simulation series reveals that especially the smallest particles rotate either to a perfect match of their lattices or in favour of a low-energy grain boundary. Among these, the most frequently observed twin boundary surprisingly shows the fastest relaxation compared to all other cases, including the coherent lattice. Larger primary particles, in contrast, more often get stuck in a position inappropriate for rapid fusion, so that the found principle “move to merge” is identified as a mere nano-property.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung der Arbeit	i
1 Einführung	1
2 Theoretische Beschreibung von Sintervorgängen	7
2.1 Klassische Sintertheorien	8
2.1.1 Erste Phase des Sinterns	9
2.1.2 Spätere Sinterphasen	12
2.2 Die Kinetische Monte-Carlo-Methode	18
2.2.1 Die Master-Gleichung	18
2.2.2 Wahl der Übergangswahrscheinlichkeiten	20
3 Das Modell	23
3.1 Grundlagen	23
3.2 Geometrie von Kristallgittern	27
3.2.1 Das kubisch flächenzentrierte Gitter	27
3.2.2 Die hexagonal dichteste Kugelpackung	29
3.3 Hüpfprozesse innerhalb der Gitter	31
3.3.1 Erlaubte Prozesse	31
3.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien	32
3.3.3 Berechnung der Raten	38
3.4 Hüpfprozesse zwischen den Gittern	40
3.4.1 Parabelansatz und Sattelpunktsenergien	42
3.4.2 Bestimmung des Parameters κ	43
3.4.3 Optimierung des Parameters E_0^{ext}	45
3.5 Starrkörperdynamik der Cluster	48
3.5.1 Mathematische Beschreibung räumlicher Drehungen	48
3.5.2 Koordinatensysteme und -transformation	56
3.5.3 Kräfte und Drehmomente	57
3.5.4 Bewegungsgleichungen für Translation und Rotation	60
3.5.5 Symplektische Integrationsverfahren	63
3.5.6 Integrationsschema für kombinierte Freiheitsgrade	66
3.6 Der hybride KMC-RBD-Algorithmus	70
3.6.1 Wahl eines Monte-Carlo-Prozesses	70
3.6.2 Zeitsynchronisation	73

3.7	Größen und Einheiten	76
3.7.1	Einheitensystem	76
3.7.2	Simulationsparameter	78
3.7.3	Messgrößen	80
4	Das Simulationsverfahren	85
4.1	Erzeugen der Anfangskonfiguration	86
4.2	Hybride KMC-RBD-Simulation (A)	88
4.3	KMC-Simulation bei festgehaltener Gitterorientierung (B/C)	89
5	Die Orientierungsphase	91
5.1	Qualitative Beobachtungen	92
5.2	Dauer der Orientierungsphase	93
5.3	Klassifizierung favorisierter Orientierungen	98
5.3.1	Die Coincidence-Site-Lattice-Theorie	98
5.3.2	Akzeptanzkriterien für CSL-Orientierungen	102
5.3.3	Σ -Wahrscheinlichkeitsverteilungen	105
5.4	Messung der lokalen Gitterkoinzidenz	111
5.5	O-lattice-Theorie	113
5.6	Fazit	116
6	Die Verschmelzungsphase	117
6.1	Allgemeine Charakteristik	118
6.1.1	Bedeutung der Gitterbewegungen	118
6.1.2	Wesentliche Merkmale häufiger CSL-Gitter	120
6.1.3	Eigenschaften der Grenzfläche	124
6.2	Verschmelzung bei kohärenten Gittern ($\Sigma = 1$)	129
6.2.1	Frenkel-Regime	129
6.2.2	Übergangs-Regime	130
6.2.3	Hiram-Nir-Regime	133
6.3	Verschmelzung mit Zwillingsgrenze ($\Sigma = 3$)	136
6.3.1	Charakteristische Regimes und Zeiten	136
6.3.2	Eigenschaften der Grenzebenen	138
6.4	Fazit	140
	Danksagung	141
	Abbildungsverzeichnis	143
	Tabellenverzeichnis	145
	Literaturverzeichnis	147
	Teilpublikationen	157
	Lebenslauf	159

Kapitel 1

Einführung



*“Wir haben einen Vor-Ort-Techniker geholt,
der den Nano-Controller repariert.“*

“Faustkeil. Dampfmaschine. Nanotechnologie. Fortsetzung folgt.“ Dieser Slogan der Imagekampagne “Das Handwerk, die Wirtschaftsmacht von nebenan“ aus dem vergangenen Jahr basiert augenscheinlich auf der Annahme, dass in der öffentlichen Wahrnehmung die Nanotechnologie *die* Errungenschaft der heutigen Zeit ist. Dieser Auffassung kann auch aus wissenschaftlichem Blickwinkel uneingeschränkt zugestimmt werden. Im Gegensatz zu den anderen beiden Meilensteinen der Technologie-Geschichte steht die Nanotechnologie allerdings noch in den Kinderschuhen. Ein recht treffendes Gefühl vom derzeitigen Entwicklungsstand vermittelt der einleitende Cartoon: Wir haben bereits eine kaum überschaubare Menge an Nano-Materialien und “Nano-devices“, aber wirklich kontrollieren können wir diese noch nicht. Der

Grund dafür ist, dass wir an vielen Stellen einfach noch nicht verstanden haben, *warum* das Nanomaterial diese spezielle Eigenschaft hat, die wir ganz selbstverständlich nutzen. Typischerweise gelangt man durch Zufall zu so einem funktionellen Material, sei es bei eigenen Versuchen oder durch Abgucken von der natürlichen Evolution. Auf der anderen Seite hat es in den vergangenen Jahren doch auch einen großen Wissensschub auf der Nano-Skala gegeben. Dass hat u.a. dazu geführt, dass altbekannte Fertigungsverfahren einen neuen Anwendungsbereich in der Nanotechnologie finden konnten.

Dazu gehört auch das “Sintern“ als ein technisches Fertigungsverfahren, bei welchem unter hohen Temperaturen oder starkem Druck ein körniger bzw. pulverförmiger Stoff unter Umgehung der flüssigen Phase zu einem festen Körper verarbeitet wird [1]. In den letzten Jahren kommen als Ausgangsstoffe dieses Urformverfahrens immer häufiger Nano-Pulver zum Einsatz, woraus Materialien mit bisher unekannten Eigenschaften entstehen. Zu den wichtigsten etablierten Sinterprodukten gehören Gebrauchskeramiken (Porzellan, Isolatoren, Schneidwerkzeuge, Magnete) und Metallpulver, welche schon seit Jahrzehnten z.B. im Automobilbau oder bei Haushalts-, Heimwerker- und Büromaschinen zur Anwendung kommen.

Neuere Anwendungsgebiete von Nanomaterialien umfassen Katalysatoren, Brennstoffzellen und Gassensoren, und aktuell von besonders großem Interesse ist die Materialgruppe der Thermoelektrika, bei welchen durch den Einsatz nanostrukturierter Komponenten in Zukunft eine enorme Steigerung der Effizienz (“figure of merit“) erwartet wird [2, 3]. Im letzten Jahrzehnt konnten die Produktionsraten vieler Arten von Nanopartikeln derart gesteigert werden, dass die Erzeugung großer Mengen Bulk-Materials durch Kompaktierung geeigneter Nanopulver für viele Anwendungen realistisch geworden ist. Nicht zuletzt aus ökonomischen Gesichtspunkten ist daher das Nanopulver-Sintern von stetig steigendem Interesse, was auch durch entsprechende Veröffentlichungen in fachübergreifenden Wissenschaftsmagazinen zum Ausdruck kommt [4, 5, 6, 7]. Umfassende Darstellungen aller bisher erforschten Aspekte aus diesem Themenkomplex finden sich in den Lehrbüchern von Edelstein [8], German [9], Rahaman [10] und Ring [11].

Ein in der Praxis sehr bedeutsames Verfahren zur Herstellung ganz spezieller Materialien ist die Deposition von vordefinierten Nanopartikeln auf einer vorhandenen Oberfläche, die Epitaxie [12]. Die Struktur und damit auch die Eigenschaften der auf diese Weise epitaktisch “aufgewachsenen“ Filme hängen empfindlich vom Diffusionsverhalten der deponierten Partikel ab [13]. So wird speziell die Morphologie – kompakt oder grobkörnig – der gebildeten Schichten hauptsächlich von dem Verhältnis zwischen Sinterdauer und der Zeit bestimmt, die neue Cluster benötigen, um sich einer bereits existierenden Gruppe anzuschließen. Ist das Verhältnis groß gegen 1, wird ein poröses Material erwartet, für sehr kurze Sinterzeiten dagegen geht die “Erinnerung“ an die ursprüngliche Struktur verloren, und es entsteht ein gleichmäßiges, homogenes Material [14].

Zahlreiche Experimente haben nun gezeigt, dass einzelne, kugelförmige Partikel mit Durchmessern von wenigen Nanometern auch auf einem Substrat wie z.B. Graphit noch sehr mobil sind [13]. Ein gegenseitiger Kontakt einer kleinen Anzahl die-

ser Cluster führt aber bereits zu einer immobilen Nukleation, so dass stark fraktale Inseln entstehen. Besonders interessant ist folglich der Vorgang des Anschlusses eines einzelnen Nanopartikels an einen vorhandenen Nukleationskeim oder an einen zweiten Cluster, wobei in den meisten Fällen beides als gleichwertig anzusehen ist. Wieder stellt sich dabei die Frage, in welcher Weise und wie schnell sich die Form der Agglomerate danach verändert. Die in dieser Arbeit betrachteten Partikel befinden sich gedanklich jedoch nicht auf einem Substrat, sondern in einem dünnen, inerten Trägergas. Dieses soll als Thermostat wirken und verhindern, dass das System durch die beim Verschmelzen der Partikel gewonnene potentielle Energie aufgeheizt wird. In [15] weisen Song et al. nach, dass diese Voraussetzungen z.B. in dem in [16] beschriebenen Experiment erfüllt sind.

Das gängige Verfahren zur Herstellung größerer Mengen festen Materials mit Nanostrukturen beginnt mit der Präparation des sog. Grünkörpers aus einem *Nanopulver*. Dabei handelt es sich um ein trockenes Agglomerat von näherungsweise sphärischen Partikeln, welche durch schwache Van-der-Waals-Kohäsionskräfte aneinander haften (siehe z.B. Israelachvili [17]). Aus diesem Grund weisen die aus der Gasphase deponierten Nanopulver eine enorm hohe Porosität auf und besitzen zudem oft fraktale Unterstrukturen [18, 19, 20]. Das geringe Eigengewicht dieser Depositione führt i.a. zu keiner nennenswerten Verdichtung, so dass wir die Gravitation im Folgenden vernachlässigen können [21]. Dennoch gehen wir davon aus, dass die Kontakte zwischen den Partikeln anfangs sehr zerbrechlich sind und nennen das Material ein “weiches Agglomerat”. Dessen Eigenschaften sind heute von besonderem Interesse und werden auch theoretisch intensiv untersucht [22, 23].

Je nach Koordination der Partikel im weichen Agglomerat ist es auch durchaus möglich, dass einzelne Körner bzw. kleine “Flocken” gegeneinander abrollen. In der ersten Phase des Sintervorganges verhärtet sich dann das Agglomerat durch die Ausbildung stabiler Hälse zwischen benachbarten Partikeln.

Alle Beobachtungen deuten also darauf hin, dass das Versintern von gleich oder verschieden großen Nanopartikeln von fundamentaler Wichtigkeit für das Verständnis der Entstehung von Nano-Materialien ist. Eine zentrale Größe in diesem Zusammenhang ist die **Relaxationszeit**, welche die Dauer vom ersten Kontakt der Körner bis zum Verschmelzen zu einer homogenen Kugel, d.h. dem thermischen Gleichgewichtszustand, angibt. Die klassische Theorie des Sinterns von Nichols und Mullins (1965) [24], welche als treibende Kraft den Massentransport von Bereichen starker Krümmung hin zu Regionen mit niedrigerer Krümmung der Oberfläche annimmt, sagt eine Relaxationszeit von

$$t_{\text{relax}} \propto TR^4$$

voraus, wobei T die absolute Temperatur und R der Ausgangsradius der beiden kugelförmigen Partikel sind. Während dieses Gesetz zwar für Körper in der Größenordnung von μm mit hoher Genauigkeit stimmt [25], scheint es bei Nanopartikeln jedoch zu versagen, wie etliche Arbeiten zeigen (Buffat and Borel 1976 [26]; Flüeli et al. 1988 [27]; Lewis et al. 1997 [14]). Die Hauptursache dafür ist die leicht ersichtliche Tatsache, dass sehr kleine Kugeln, die nur aus wenigen tausend Atomen gebildet werden, nicht mehr rund, sondern facettiert sind [28]. Die Oberfläche ist

dann im Gegensatz zur Annahme von Nichols und Mullins nicht mehr isotrop, sondern es gibt größere ebene Flächen und scharfe Kanten zwischen solchen. Dadurch wird der Fluss von Atomen zum “Hals“ zwischen den Kugeln verringert und die Relaxationszeit deutlich verlängert (Schwoebel 1969 [29], Villain 1991 [30]).

Ein bisher ebenfalls wenig verstandenes Phänomen bei noch kleineren Clustern haben Yu und Duxbury erstmals 1995 mittels Computersimulationen aufgezeigt [31]. Während ab einer Clustergröße von ca. 800 Atomen tatsächlich die Diffusion der Atome auf der Oberfläche der Körper der dominierende Vorgang beim Wachstumsprozess ist, behalten kleinere Cluster dagegen für vergleichsweise lange Zeiten ihre ursprüngliche Form bei und wechseln irgendwann abrupt zu einer kompakteren Form über. In der jüngeren Vergangenheit ist die Rechengeschwindigkeit von Computern derart gestiegen, dass die diskutierten Systeme aus einigen tausend Atomen mittels Molekulardynamik-Simulationen (MD) theoretisch untersucht werden können. Zhu und Averbach haben 1996 auf diese Art und Weise zwei weitere wichtige Faktoren beim Sintern von Nanopartikeln aufgezeigt, plastische Deformation und relative Rotation [32]. Letzteres bedeutet nichts anderes, als dass zwischen den sinternenden Körnern eine echte **Korngrenze** im Sinne einer kristallographischen Misorientierung der beiden Gitter der Partikel existiert. Überraschenderweise finden die Autoren für die kleinsten Nanopartikel ein gegenüber der Kontinuumstheorie deutlich *beschleunigtes* Verschmelzen, was auch im Einklang mit experimentellen Beobachtungen ist [33]. Einen Überblick über den aktuellen Entwicklungsstand der computerunterstützten Erforschung des Sinterns gibt der Bericht von Barnard [34].

Auf der experimentellen Seite haben vor allem mikroskopische Untersuchungen dünner metallischer Filme in vielen Fällen nachgewiesen, dass spontane Partikel-Umorientierungen die Entwicklung der Mikrostruktur während des Heizvorganges maßgeblich beeinflussen können [35, 36, 37, 38, 39].

Vergrößerung versus Verdichtung

Sowohl in der Theorie als auch in der technischen Realisierung des Festkörpersinterns ist die Balance zwischen zwei fundamentalen gegensätzlichen Strukturänderungen, der *Vergrößerung* (engl. “coarsening“) und der *Verdichtung* (“densification“), von zentraler Bedeutung. In jedem Fall ist ein Sinterprozess durch lokale Massenumverteilungen getragen, wodurch mit der Zeit Körner wachsen und die gesamte freie Oberfläche des Materials verringert wird. Je nachdem, wo die Quellen des Massentransportes liegen, entwickelt sich das Material jedoch in grundlegend verschiedener Weise: Passiert die Massenumverteilung überwiegend an der Oberfläche, so stabilisieren sich die Sinterhalse zwischen benachbarten Körnern und fixieren damit deren Positionen im Agglomerat. Dadurch wachsen größere Partikel und Poren zu Lasten der kleineren Strukturen, ohne dass sich die räumliche Ausdehnung des Körpers bzw. dessen Dichte ändern [40]. Diese Vergrößerung der Mikrostruktur kann erwünscht sein, wenn das Material unter Beibehaltung von Porosität und Dichte verfestigt werden soll.

Bei der alternativen Strukturänderung begünstigt das Vorhandensein von Flächen- und Volumendefekten, besonders von Korngrenzen, eine Massenumverteilung vom

Inneren (“bulk“) des Materials zu den Porenrändern starker Krümmung (Hälsen), was ein Zusammenrücken der Partikel und die Verkleinerung aller Poren, d.h. eine Verdichtung des Materials, zur Folge hat. Da bei dieser Strukturänderung — im Gegensatz zur Vergröberung — die Nanoskaligkeit mit ihren besonderen Eigenschaften, insbesondere die hohe (innere) spezifische Oberfläche, erhalten bleiben, ist die Verdichtung heutzutage der weitaus stärker erwünschte Prozess.

Ding et. al. [41] haben in jüngster Vergangenheit mittels MD-Simulationen gezeigt, dass Korngrenzen in der Tat eine den Sintervorgang beschleunigende Wirkung haben können, welche sie mit dem Phänomen der Korngrenzendiffusion erklären. Dabei schafft der Massentransport von der Mitte des Halses nach außen an die Oberfläche angeblich immer wieder Freiräume, so dass — in Verbindung mit kleinsten Gleit- und Rotationsbewegungen — die Schwerpunkte der Partikel langsam näher zusammenrücken.

An dieser Stelle setzen nun meine Forschungen an. Ich beabsichtige, mittels Computersimulationen herauszufinden, in welcher Art und Weise Korngrenzen zwischen Nanopartikeln entstehen, und wie diese das Sinterverhalten beeinflussen. Im Gegensatz zur überwiegenden Mehrzahl der theoretischen Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet, welche die MD-Methode benutzen, habe ich ein hybrides Verfahren aus der kinetischen Monte-Carlo-Methode (KMC) und einer kontinuierlichen Partikel-Dynamik entwickelt und angewendet. Dieses Hybridverfahren bietet den Vorteil niedrigeren Rechenaufwandes und macht es somit möglich, in der gleichen Zeit größere Systeme bzw. längere Zeitskalen zu untersuchen.

Die erste Umsetzung dieser Grundidee und daraus resultierende, vielversprechende qualitative Beobachtungen waren bereits Inhalt meiner Diplomarbeit [42]. Die zentrale erste Erkenntnis aus diesen frühen Hybridsimulationen bestand darin, dass zwei sich annähernde Partikel ganz bestimmte Orientierungen bevorzugt einnehmen, und dass die Mehrzahl dieser Konstellationen auch im Coincidence-Site-Lattice (CSL) – Modell eine besondere Bedeutung haben. In dieser Arbeit beschreibe ich nun eine deutlich erweiterte Implementation des Hybridalgorithmus, wobei eine konsequente Starrkörpermechanik und deren Synchronisation mit der erweiterten KMC-Dynamik nun u.a. auch quantitative Aussagen zu den beobachteten Zeitskalen zulässt. Ferner ist mit dem verbesserten Simulationsverfahren erstmals eine umfangreiche Statistik erstellt worden, bei welcher verschiedene Akzeptanzkriterien getestet werden konnten, welche in der experimentellen Erforschung von Korngrenzen gängig sind. Eine zusätzliche Variation der Primärpartikelgröße ergab schließlich eine überraschende fundamentale Erkenntnis über die Besonderheit von Nanopartikeln. In einem zweiten Ergebnisteil stelle ich erstmals eine quantitative Untersuchung des eigentlichen Verschmelzens der Partikel vor. Dabei vermag das neu entwickelte KMC-Verfahren, einige bereits bekannte charakteristische Wachstumsexponenten mit guter Genauigkeit zu bestätigen. Zu guter Letzt tritt bei dem Vergleich verschiedener Korngrenztypen ein weiterer unerwarteter aber erklärbarer Effekt zutage, dessen tieferes Verständnis zu einer neuartigen Kontrollmöglichkeit über Sintervorgänge und letztendlich über die Nanoskaligkeit des Endproduktes verhelfen könnte.

Kapitel 2

Theoretische Beschreibung von Sintervorgängen

Von den vielen Möglichkeiten, Sintervorgänge theoretisch zu beschreiben, habe ich mich aus den in der Einleitung dargelegten Gründen für Computersimulationen entschieden, welchen u.a. ein stark abstrahiertes, diskretes Modell zugrunde gelegt wird. Dieses wiederum basiert auf dem Phänomen des diffusiven Massentransports durch zufällige Molekülbewegungen, welches bereits ausführlich theoretisch behandelt worden ist (siehe z.B. [43]). Den Übergang von der kontinuierlichen zur atomistischen Beschreibung von Diffusionsprozessen haben Einstein und Smoluchowski [44, 45] maßgeblich mitbegründet, welche einen Ausdruck für die makroskopische Diffusionskonstante mittels mikroskopischer Größen finden konnten. Die erste konsequente Analyse der Dynamik eines *gebundenen* mikroskopischen Teilchens unter dem Einfluss thermischer Fluktuationen durch Kramers [46] wurde dann durch Vineyard [47] auf mehrere Dimensionen erweitert. Damit war im Prinzip der Weg zur Beschreibung von Diffusionsvorgängen mittels der Kinetischen Monte-Carlo-Methode geebnet, welche ich in Kapitel 2.2 vorstelle.

Zuvor gebe ich einen Abriss über die wichtigsten traditionellen Theorien, welche bisher zur kontinuierlichen Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Sintervorgänge herangezogen wurden. Neben einer Vielzahl an Experimenten und vorausgegangener Computersimulationen stellen die Erkenntnisse der klassischen Theorien eine weitere Möglichkeit dar, meine Forschungsergebnisse zu überprüfen bzw. das Verhalten von Partikeln verschiedener Größenordnungen gegeneinander abzugrenzen.

2.1 Klassische Sintertheorien

Das Gleichgewicht eines Flüssigkeits-Gas-Übergangs ist in drei Dimensionen anhand der Druckdifferenz durch das Laplace-Gesetz

$$p_1 - p_2 = \gamma_{12}(T) \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right) \quad (2.1)$$

bestimmt, wobei R_x und R_y die lokalen Hauptkrümmungsradien der Oberfläche und $\gamma_{12}(T) > 0$ die (temperaturabhängige) Oberflächenspannung sind. Die Abbildung 2.1 zeigt zwei für diese Arbeit wichtigen Beispiele von Körperformen, bei denen der Laplace-Druck eine Formänderung erzwingt. Im Fall des ‘Footballs’ (links) lautet (2.1) an den Orten A bzw. B der Oberfläche:

$$\begin{aligned} p_{1,A} - p_{2,A} &= \gamma_{12} \left(\frac{1}{R_{x,A}} + \frac{1}{R_{y,A}} \right) \\ p_{1,B} - p_{2,B} &= \gamma_{12} \left(\frac{1}{R_{x,B}} + \frac{1}{R_{y,B}} \right) . \end{aligned}$$

Nimmt man $p_{2,A} = p_{2,B} = p_2$ an, so folgt wegen $R_{x,A} < R_{x,B}$ und $R_{y,A} < R_{y,B}$:

$$p_{1,A} - p_{1,B} = \gamma_{12} \left(\frac{1}{R_{x,A}} - \frac{1}{R_{x,B}} + \frac{1}{R_{y,A}} - \frac{1}{R_{y,B}} \right) > 0 ,$$

was einen Massenfluss von A nach B zur Folge hat. Bei der ‘Hantel’ ist am Punkt A bei annähernder Kugelform $R_{x,A} = R_{y,A} = R$, weswegen im Limes makroskopischer Körper

$$p_{1,A} - p_2 = \gamma_{12} \frac{2}{R} \xrightarrow{R \rightarrow \infty} 0$$

gilt, wohingegen am Hals (B) wegen $R_{x,B} > 0 > R_{y,B}$ und $R_{x,B} > |R_{y,B}|$

$$p_{1,B} - p_2 = \gamma_{12} \left(\frac{1}{R_{x,B}} - \frac{1}{|R_{y,B}|} \right) < 0$$

und damit auch hier ein Massentransport von A nach B, also ein Verschmelzen zur Kugelform, folgt.

Bei dem Übergang von einem Kristall zu einem anderen, d.h. an einer Korngrenze, ist (2.1) durch das Gibbs-Kelvin-Gesetz

$$\mu_2 - \mu_1 = \gamma_s \Omega \left(\frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right), \quad \frac{1}{R_i} = \frac{1}{R_{x,i}} + \frac{1}{R_{y,i}} \quad (2.2)$$

zu ersetzen, welches die Änderung des chemischen Potentials durch die kombinierten Hauptkrümmungen der Oberflächen ausdrückt und somit ein Gleichgewicht bezüglich des direkten Austausches von Atomen definiert. γ_s ist die Oberflächenenergie pro Flächeneinheit und Ω das Volumen einer diffundierenden Einheit (eines Atoms). Genau so wie beim Laplace-Gesetz resultiert hier auch ein Netto-Fluss von Regionen positiver zu solchen mit negativer Krümmung.

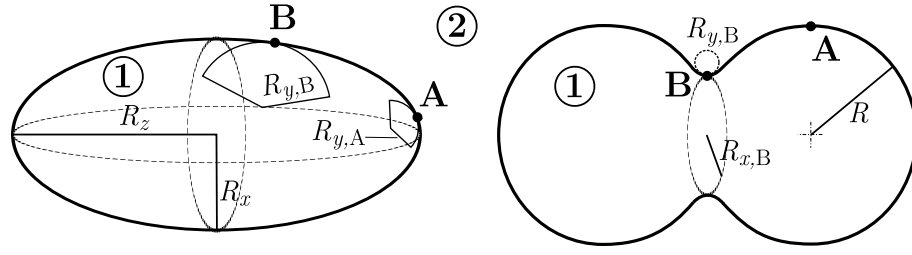


Abbildung 2.1: zwei für diese Arbeit wichtige Körperformen, bei welchen nach dem Laplace-Gesetz aufgrund der Unterschiede in den lokalen orthogonalen Krümmungsradien R_x und R_y der Oberfläche jeweils ein Massenfluss vom Punkt A zum Punkt B herrscht.

Man kann sich nun vorstellen, dass ein Körper mit einer vom absoluten thermodynamischen Gleichgewicht stark abweichenden Form dennoch eine Oberfläche dergestalt ausbildet, dass an jedem Ort \underline{r} der Oberfläche die kombinierte Hauptkrümmung $1/R(\underline{r})$ denselben Wert hat. Nach (2.2) würde dann auch der Gradient des chemischen Potentials überall verschwinden. Es konnte jedoch kürzlich bewiesen werden [48], dass *jede* Konfiguration mit konstanter kombinierter Hauptkrümmung — mit Ausnahme des absoluten Gleichgewichtes — instabil gegenüber kleinen Störungen ist.

2.1.1 Erste Phase des Sinterns

Die erste Phase des Sinterns ist durch die Bildung von Sinterhälsen zwischen Pulver-Partikeln im losen Kontakt gekennzeichnet. In diesem Stadium sind die Sinterhälsen noch so klein, dass benachbarte Hälsen als voneinander *unabhängig* wachsend betrachtet werden können. Dementsprechend werden die Konzepte zum anfänglichen Halswachstum traditionell im Zwei-Kugel-Modell (Abbildung 2.2) eingeführt, bei welchem das Verhältnis X/D aus Halsdurchmesser X und dem Durchmesser D beider Primärpartikel nicht größer als 0.3 ist,

$$\frac{X}{D} \leq 0.3 . \quad (2.3)$$

Diese erste Phase, das Frenkel-Regime, ist nach dem Begründer der kinetischen Theorie des Sinterns durch viskoses Fließen benannt [49]. Das Hauptunterscheidungsmerkmal der etablierten Sintergesetze in diesem Modell ist der dominierende Mechanismus des Massentransports [50]. Der Einfachheit halber nehmen wir zunächst an, dass jeweils nur *ein* alleiniger Transportmechanismus existiert. Bei als konstant angenommener Temperatur lassen sich dann in *erster Näherung* die entsprechenden Zeitentwicklungen (Zeit t seit erstem Kontakt) der dimensionslosen Halsbreite in dem folgenden allgemeinen Gesetz zusammenfassen:

$$\left(\frac{X}{D}\right)^n = B \frac{t}{D^m} . \quad (2.4)$$

Die Konstanten m , n und B sind durch die Art des Massentransportes gegeben und in der Tabelle 2.1 aufgeführt. Neben der Einschränkung auf jeweils einen einzigen

Transportmechanismus liegt diesem Gesetz noch die stark idealisierte Annahme zugrunde, dass *alle* in dem Faktor B enthaltenen Zustandsgrößen zeitlich konstant sind.

Transportmechanismus	n	m	$B^*)$	Referenz
Viskoses Fließen	2	1	$3\gamma/\eta$	[49]
Plastisches Fließen	2	1	$9\pi\gamma b D_v/kT$	[51]
Verdampfen–Kondensieren	3	2	$(3P\gamma/\rho^2)(\pi/2)^{1/2}(M/kT)^{3/2}$	[52]
Volumendiffusion	5	3	$80D_v\gamma\Omega/kT$	[53]
Korngrenzendiffusion	6	4	$20\delta D_b\gamma\Omega/kT$	[54]
Oberflächendiffusion	7	4	$56D_s\gamma\Omega^{4/3}/kT$	[52]

Tabelle 2.1: Charakteristische Konstanten des allgemeinen Sintergesetzes (2.4) in Abhängigkeit des angenommenen Mechanismus für den Massentransport [9]; *) Bedeutung der Symbole:

γ	=	Oberflächenenergie	D_v	=	Volumendiffusivität
η	=	Viskosität	D_s	=	Oberflächendiffusivität
b	=	Burgers-Vektor	D_b	=	Korngrenzendiffusivität
k	=	Boltzmann-Konstante	P	=	Dampfdruck
T	=	absolute Temperatur	M	=	Molekülmasse
ρ	=	theoretische Dichte	Ω	=	Atomvolumen
δ	=	Korngrenzenbreite			

Die Transportmechanismen aus Tabelle 2.1 lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Oberflächen-Transportmechanismen, wozu Verdampfen–Kondensieren, die Oberflächendiffusion und auch eine Form der Volumendiffusion zählen (Abb. 2.2 links), und Bulk-Transportmechanismen (Abb. 2.2 rechts). Die Einteilung beruht darauf, dass die Mechanismen der zweiten Gruppe *unmittelbar* zu einer Annäherung der Partikelschwerpunkte und somit zu einem Schrumpfen des Partikelpaares um die Länge ΔL führen. Ein entsprechender Effekt ist bei den Oberflächen-Transportmechanismen nicht vorhanden [9]. Diese Aussage gilt allerdings streng genommen nur für ein Agglomerat vieler Partikel. Dort können unter Oberflächentransport zwar an bestimmten Stellen *lokal* benachbarte Partikel (mehr oder weniger stark) versintern, das Gesamtvolumen und die Porosität des Agglomerats bleiben aber nahezu konstant, weil die Transportwege vom äußeren Rand zum Inneren des Pulvers sehr lang im Verhältnis zur Größe D der Körner sind.

Der hier beschriebene Vorgang, bei welchem sich tendenziell kleine Poren schließen und große noch vergrößern, wird gewöhnlich als “Vergröberung” (engl. “coarsening”) bezeichnet. Wenn hingegen Bulk-Transportmechanismen aktiv sind, rücken alle Partikelschwerpunkte näher zusammen, wodurch alle Poren kleiner werden und folglich sich auch das Gesamtvolumen und die Porosität verringern, was eine effektive “Verdichtung” bedeutet.

In dieser Hinsicht beschreibt das hier vorgestellte Zwei-Kugel-Modell das charakteristische Verhalten benachbarter Partikel in einem Agglomerat, aber *nicht* das Verhalten eines *isolierten* Partikelpaares, wie es in dieser Arbeit theoretisch untersucht wird. Letzteres wird auch bei Oberflächendiffusion als alleinigem Mechanismus des Massentransports zunächst immer eine Formoptimierung, d.h. eine Längenkontraktion, in Richtung der Kugelform vollführen. Die Art des Massentransportes bestimmt dann jedoch die Abhängigkeit der Dauer einer derartigen Relaxation von der Partikelgröße D . Nehmen wir irgendeinen festen Halsdurchmesser $X/D = \text{const.}$ als

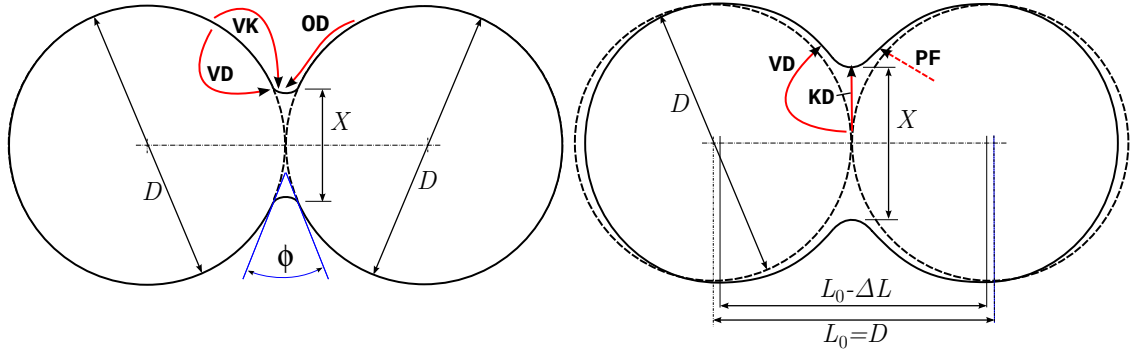


Abbildung 2.2: Zwei-Kugel-Modell des Sinterns zweier Körner mit Durchmesser D , welche durch einen Sinterhals mit Durchmesser X verbunden sind. ϕ ist der dihedrale Winkel. In der linken Abbildung findet nur Oberflächen-Transport statt, wozu die Mechanismen Oberflächendiffusion (OD), Volumendiffusion (VD) und Verdampfen–Kondensieren (VK) gehören. In der rechten Abbildung sind hingegen die Bulk-Mechanismen VD, Korngrenzendiffusion (KD) und Plastisches Fließen (PF) dargestellt, welche im Gegensatz zu den Oberflächenmechanismen ein Schrumpfen des Systems um die Länge ΔL bewirken können.

Kriterium für den Abschluss der Relaxation, so folgt aus (2.4) folgendes Gesetz für die Relaxationszeit:

$$t_{\text{relax}} \propto \frac{D^m}{B} = \frac{D^m}{\mu \gamma}, \quad (2.5)$$

wobei μ die Mobilität der Atome unter dem entsprechenden Transportmechanismus ist. Aus der Tabelle 2.1 wird ersichtlich, dass der Exponent m zwischen eins und vier variiert, und demnach ist z.B. die Oberflächendiffusion (“OD”) im Vergleich zum viskosen Fließen (“VF”) bei Partikeldurchmessern

$$D \gg \left(\frac{\mu_{\text{OD}}}{\mu_{\text{VF}}} \right)^{1/3}$$

zu vernachlässigen. Entsprechend des Exponenten m nimmt also die Bedeutung der einzelnen Transportmechanismen in der Tabelle mit wachsender Partikelgröße nach unten hin fortlaufend ab.

In dieser Arbeit sind die Voraussetzungen jedoch völlig anders: Die Partikel haben eine Ausdehnung in der Größenordnung von wenigen Nanometern, und wir gehen von Materialien aus, die bei den angenommenen Temperaturen kristallin sind und kein Verdampfen aufweisen. Somit fallen die drei oberen Transportmechanismen komplett heraus, und wir beschränken die Untersuchungen auf Diffusionsprozesse, von welchen aufgrund besonderer Eigenheiten des verwendeten Modells letztendlich die Oberflächendiffusion effektiv als alleiniger Mechanismus übrig bleibt. Auch wenn die Gesamtheit der mit unserer Methode beschreibbaren realen Systeme dadurch u.U. weiter eingeschränkt wird, so ist doch bekannt, dass Atome in Grenzflächen und besonders im Bulk des Materials grundsätzlich eine deutlich geringere Mobilität als an der Oberfläche besitzen [55]. Auch konnte anhand von in-situ Ultrahochvakuum-TEM-Untersuchungen verschiedener Sinterstadien bei Kupfer-Nanopartikeln eindeu-

tig nachgewiesen werden, dass die Oberflächendiffusion der wichtigste Transportmechanismus ist [56].

Wie bereits zu Anfang erwähnt, nehmen wir hier die Temperatur als zeitlich *und* räumlich konstant an. Dabei darf aber nicht vergessen werden, dass die Mobilität μ wegen der thermischen Aktivierung der erwogenen Prozesse nach dem Arrhenius-Gesetz die exponentielle Temperaturabhängigkeit

$$\mu = \mu_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) \quad (2.6)$$

besitzt, wobei Q eine Aktivierungsenergie und μ_0 jetzt die Konstante ist, welche die in Tabelle 2.1 dargelegten Materialkonstanten zusammenfasst.

Unter der Annahme von Bulk-Transportmechanismen gilt für die Längenkontraktion aus Abbildung 2.2 (rechts) näherungsweise der Zusammenhang

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{X}{2D}\right)^2, \quad (2.7)$$

woraus mit (2.4) das kinetische Gesetz

$$\left(\frac{\Delta L}{L_0}\right)^{n/2} = B \frac{t}{2^n D^m} \quad (2.8)$$

folgt, welches gegenüber (2.4) den praktischen Vorteil besitzt, dass die hier beschriebenen Längenänderungen experimentell besser zu bestimmen sind als die Durchmesser der Sinterhalse.

2.1.2 Spätere Sinterphasen

Eine ausführliche numerische Analyse des Versinterns — wieder unter der Annahme viskosen Fließens — welche erst für Zeiten lange nach dem Frenkel-Regime Gültigkeit zu besitzen scheint, stammt von Hiram & Nir [57]. Die Autoren kommen zu dem Ergebnis, dass für den reduzierten Halsdurchmesser $x = \frac{X}{D}$ folgende Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = -\frac{1}{\tau}(x - x_{\text{final}}) \quad (2.9)$$

mit dem endgültigen Halsdurchmesser x_{final} und der Relaxationszeit τ gilt. Aus diesem Gesetz leiten Koch & Friedlander [58] einen vergleichbaren Ausdruck für die zeitliche Entwicklung der Oberfläche A des Agglomerates her. In beiden Arbeiten, sowie auch in jüngeren Analysen [59], wird die Relaxationszeit als von x bzw. A unabhängig angenommen. In [60] wurde gezeigt, dass diese Annahme tatsächlich nur für derart späte Sinterstadien gilt, in welchen der typische Abstand zwischen Quellen und Senken der Diffusion bereits in der Größenordnung der sich ausbildenden Kugel liegt.

Unter der obigen Annahme ist (2.9) eine lineare Differentialgleichung, welche die exponentielle Abnahme

$$x(t) = x_{\text{final}} + (x_0 - x_{\text{final}}) \cdot e^{-t/\tau} \quad (2.10)$$

zur Lösung hat, wobei $x_0 = x(t=0)$ ist. Die charakteristische Relaxationszeit τ muss hier in ähnlicher Weise von den Materialeigenschaften abhängen wie die Konstante BD^{-m} aus (2.4). Dieses spätere Stadium wird wegen der zunehmenden Gültigkeit mit $x \rightarrow x_{\text{final}}$ als asymptotisches Regime oder nach den Begründern des Gesetzes als Hiram-Nir-Regime bezeichnet. In jedem Fall wird davon ausgegangen, dass das Verschmelzen der Primärpartikel von einer einzigen Längenskala, der typischen Diffusionslänge, dominiert wird. Darüber, was diese Länge und damit die Relaxationszeit in dem allgemeinen Fall zweier sehr verschieden großer Primärpartikel ist, existieren jedoch kontroverse Ansichten: Während Westerhoff [60] erneut das bekannte \tilde{R}^4 -Gesetz findet, wenn \tilde{R} der reduzierte Radius $R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ ist, kommt Hawa [59] zu dem Ergebnis, dass τ unabhängig vom Volumenverhältnis der Ausgangspartikel ist. In [61] zeigt Wolf, dass diese letztere Studie einen Argumentationsfehler enthält.

Es stellt sich jetzt natürlich noch die Frage nach einem Ausdruck für den finalen Halsdurchmesser, für welchen im Fall des kompletten Verschmelzens zweier gleich großer Ausgangspartikel zu einer perfekten Kugel trivialer Weise

$$x_{\text{final}}^{\text{Kugel}} = 2^{1/3} \approx 1.26$$

gilt. Dabei ist zu beachten, dass die thermodynamische Gleichgewichtsform eines Kristalls unter Berücksichtigung von Oberflächen-, Grenzflächen- und Spannungseinflüssen durch die Wulff-Gestalt [62] gegeben ist, welche die geringste freie Oberflächenenergie bei gegebenem Volumen aufweist.

Der absolute Gleichgewichtszustand wird allerdings nur dann erreicht, wenn der Relaxation keine zu große Barriere im Wege steht. Wir wollen aber in dieser Arbeit gerade den allgemeineren Fall betrachten, in welchem eine Korngrenze zwischen den beiden Partikeln existieren kann, deren stetige Vergrößerung bei der Annäherung zur Kugelform Energie kostet. Je nach Größe der spezifischen Korngrenzenergie in Relation zum Energiegewinn durch die Verringerung der *freien* Oberfläche ist ein kleinerer Gleichgewichtswert $x_{\text{final}} < 2^{1/3}$ zu erwarten.

Wie der Abbildung 2.2 (links) zu entnehmen ist, ist die Beschreibung des symmetrischen Zwei-Partikel-Zustandes durch das Verhältnis

$$x = \frac{X}{D} = \sin \frac{\phi}{2} \quad (2.11)$$

äquivalent zur Angabe des Winkels ϕ , welcher als *Kontaktwinkel* bezeichnet wird. Für einige der klassischen Sintermodelle wurden Gleichgewichtsbedingungen für die jeweiligen treibenden Kräfte bei Existenz einer Korngrenze anhand eines Ausdrucks für den Gleichgewichts-Kontaktwinkel ϕ_{eq} angegeben, welcher auch als *dihedraler Winkel* bezeichnet wird. Im Falle des Verdampfens und Kondensierens als

Oberflächen-Transportmechanismus, wo aufgrund der Abnahme des lokalen Dampfdruckes nach (2.1) ein Massenfluss von konvexen zu konkaven Regionen herrscht, ist das Gleichgewicht durch die Young'sche Gleichung

$$\gamma_B = 2 \gamma_s \cos \frac{\phi_{eq}}{2} \quad (2.12)$$

bestimmt, wobei γ_B die Korngrenzenenergie und γ_s die Festkörper-Dampf-Oberflächenenergie sind [63]. Nach dieser simplen Theorie endet die Wirkung von Verdampfen und Kondensieren in einer Pore dann, wenn alle darin eingeschlossenen Kontaktwinkel den Wert ϕ_{eq} angenommen haben. Ab diesem Moment ist ein weiteres Halswachstum nur bei gleichzeitigem *Kornwachstum* möglich, welches ϕ_{eq} erhält.

Kellet & Lange haben, basierend auf dieser Theorie, umfangreiche analytische geometrische Untersuchungen zur Dynamik von Poren in regelmäßigen geschlossenen Anordnungen regulärer Polyeder durchgeführt [64]. Bei einer kreisförmigen Anordnung von n gleich großen Partikeln um eine Pore ergibt sich z.B. ein Koordinationswinkel von $\theta = \frac{2\pi}{n}$. Unter der Annahme ebener, immobiler Korngrenzen weisen die Autoren für diese Konfiguration nach, dass die Pore nur dann bis zu einer Gleichgewichtsgröße schrumpft, wenn die Summe aus dihedralem Winkel und Koordinationswinkel $\phi_{eq} + \theta < \pi$ ist. Im gegenteiligen Fall verschwindet die Pore vollständig. Wenn also durch Kornwachstum die Koordinationszahl einer Pore verringert (d.h. der Koordinationswinkel vergrößert) wird, kann dieses dazu führen, dass die Pore instabil wird und verschwindet. Da das Ergebnis völlig unabhängig von der Art des Massentransportes gilt, kann also — im Widerspruch zu den obigen Behauptungen — z.B. auch die reine Oberflächendiffusion zu einer *lokalen* Verdichtung führen. Voraussetzung dafür ist lediglich, dass ein offener Transportweg zwischen äußerer Oberfläche der Anordnung und der (inneren) Porenoberfläche vorhanden ist.

Als nächstes wollen wir beachten, dass die hier — sowie in der Literatur auch sonst üblicherweise — vorausgesetzte Anfangskonfiguration zweier identisch großer Primärpartikel in der Realität selten gegeben ist. Das ist besonders in Verbindung mit einer Korngrenze wichtig, da sich bei der Existenz einer solchen die Symmetrie auf natürliche Weise auch nie einstellen wird. Der Grund dafür liegt darin, dass eine Korngrenze zwischen gleichartigen aber verschieden großen Partikeln immer zum kleineren hin gekrümmt ist (siehe Abbildung 2.3).

Unter der üblichen Annahme einer isotropen Oberflächenspannung γ_B an der Korngrenze kann der Krümmungsradius r_B der Grenzfläche aus dem Gibbs-Kelvin-Gesetz (2.2) hergeleitet werden:

$$\Delta\mu = \gamma_s \Omega \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right) = \gamma_B \Omega \frac{1}{r_B},$$

woraus

$$r_B = \frac{\gamma_B}{\gamma_s} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{R} \right)^{-1} = 2 \cos \frac{\phi_{eq}}{2} \frac{r R}{R - r} \quad (2.13)$$

folgt. Der zweite Ausdruck ergibt sich durch die Verwendung von (2.12), basiert also auf dem dihedralen Winkel einer *ebenen* Korngrenze. Obwohl die Relation (2.13)

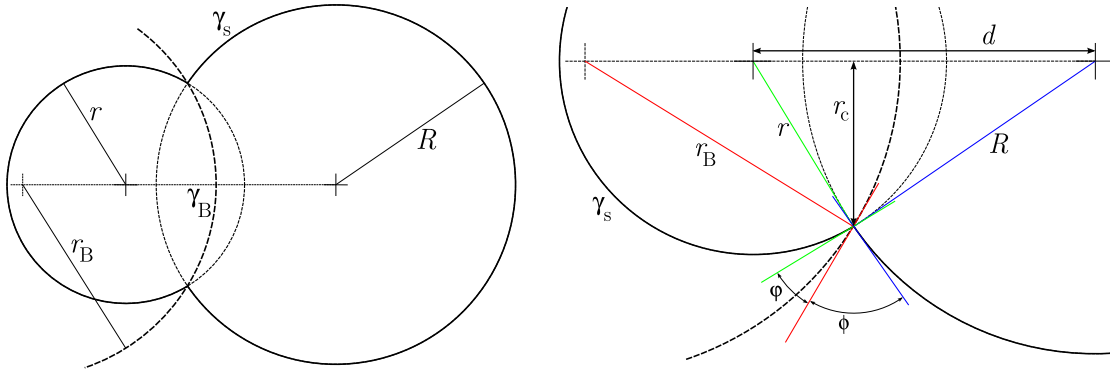


Abbildung 2.3: Eine Korngrenze zwischen gleichartigen aber verschiedenen großen Partikeln ist immer zum kleineren Partikel hin gekrümmt, wobei der Krümmungsradius r_B von den beiden Radien r und R und von den Oberflächenspannungen γ und γ_B abhängt. Die Vergrößerung der unteren Nahtstelle der Partikel verdeutlicht, dass die Tangente an die Grenzfläche den Kontaktwinkel nun i.a. in verschieden große Winkel φ und ϕ teilt.

in der Literatur gebräuchlich ist, so zeigt die Vergrößerung der Kontaktstelle in Abbildung 2.3 jedoch, dass die verlängerte Korngrenze den Kontaktwinkel i.a. nicht mehr genau halbiert.

Die Krümmung der Korngrenze hat nun nach dem Gibbs-Kelvin-Gesetz ein Netto-Atomübertritt von der konvexen Grenzfläche des kleineren Partikels zum konkav gekrümmten großen Partikel zur Folge. Im Gegensatz zum Oberflächentransport, welcher nach den zwei Eingangsbeispielen die Krümmungsunterschiede ausgleicht, führt die Korngrenzenmobilität zu einer weiteren Steigerung des Größenmissverhältnisses und somit nach (2.13) auch zu einer stärkeren Krümmung der Korngrenze. Dieser sich selbst antreibende Prozess ist in der Literatur als Ostwald-Reifung bekannt [65]. Aber da sich in der hier gegebenen Hantel-Geometrie i.a. gleichzeitig auch die Grenzfläche und somit die Energie der Korngrenze weiter vergrößert, existiert weiterhin ein Gleichgewichtszustand, der nach wie vor durch den dihedralen Winkel

$$\varphi + \phi = \phi_{eq} \quad (2.14)$$

bestimmt ist, welcher sich aus (2.12) ergibt.

Zusammengefasst passiert im allgemeinen Fall des Aufeinandertreffens zweier unterschiedlich großer sphärischer Partikel folgendes: Der Oberflächentransport reduziert die freie Oberfläche und vergrößert die Fläche der Korngrenze und den Gesamtkontaktwinkel. Wegen der Krümmung der Grenzfläche findet gleichzeitig ein beschleunigter Massenfluss vom kleinen zum großen Partikel statt, wodurch die Krümmung weiter ansteigt, und somit auch die Schenkel des Kontaktes immer weiter zum kleinen Partikel hin geneigt werden. Beide Prozesse enden zunächst gedanklich, wenn (2.14) erfüllt ist. Angenommen, diese Situation sei in der Abbildung 2.3 dargestellt, dann ist dieses ein stabiles Gleichgewicht, da jede Änderung die freie Energie des Systems vergrößern würde. Anders sieht es aber aus, wenn r in diesem Moment schon so klein ist, nämlich $r = r_c$, dass der grüne Schenkel parallel zur Mittelpunktsachse verläuft. In diesem Fall könnte die Korngrenze durch das kleine Partikel hindurch

unter ständigem Energiegewinn ganz aus dem System herauswandern, was schließlich den Weg zur vollständigen Relaxation in die Kugelform eröffnen würde. Die Länge r_c ist offenbar gegeben durch

$$\cos(\pi - \phi_{\text{eq}}) = \frac{r_c}{R},$$

woraus sofort das kritische Radienverhältnis

$$\left(\frac{R}{r}\right)_{\text{crit}} = -\frac{1}{\cos \phi_{\text{eq}}} \quad (2.15)$$

folgt. Das endgültige Schicksal des Partikelpaares hängt also in diesem einfachen Modell vom dihedralen Winkel des Materials und von dem im Sinterverlauf erreichten Größenverhältnis R/r ab.

Lange & Kellet gehen noch weiter und stellen Gleichungen für ein kritisches Ausgangsverhältnis $(R_i/r_i)_{\text{crit}}$ der Radien als Funktion des dihedralen Winkels auf, welche sie jedoch nicht analytisch lösen [66]. In dieser zweiten Studie untersuchen die Autoren das Verhalten verschiedener Anordnungen polydisperser Partikel unter expliziter Einbeziehung eines Massenaustausches zwischen den Körnern, d.h. einer Korngrenzenbewegung. Obgleich die äußere Formoptimierung und eine Korngrenzenwanderung prinzipiell gleichzeitig stattfinden können, wird argumentiert, dass letztere bei nicht allzu verschieden großen Primärpartikeln in Anbetracht des anfangs sehr schmalen Sinterhalses vernachlässigt werden könne. Deswegen wurde für das analytische Modell angenommen, dass ein Massenaustausch zwischen den Körnern erst dann einsetzt, wenn die Kontaktwinkel ihre Gleichgewichtswerte (dihedrale Winkel) angenommen haben. Die Gültigkeit dieser Annahme sehen die Autoren von experimentellen Befunden an gepressten Metalloxid-Pulvern [67, 68] gestützt, bei welchen eine nennenswerte Grenzmobilität erst beobachtet wurde, nachdem die Dichte des Materials auf über 90% des Endwertes angestiegen war. Die numerische Lösung der Gleichungen für zwei runde Partikel ergibt ein mit dem dihedralen Winkel monoton abnehmendes kritisches Ausgangsverhältnis in den Grenzen

$$\left(\frac{R_i}{r_i}\right)_{\text{crit}} (\phi_{\text{eq}} = 100^\circ) \approx 6.6 \quad \text{und} \quad (2.16)$$

$$\left(\frac{R_i}{r_i}\right)_{\text{crit}} (\phi_{\text{eq}} = 170^\circ) \approx 1.1. \quad (2.17)$$

Aus diesem Ergebnis kann gefolgert werden, dass im realistischen Fall einer schon eher beginnenden Korngrenzenwanderung eventuell sogar ein $\phi_{\text{eq}} < 180^\circ$ mit

$$\left(\frac{R_i}{r_i}\right)_{\text{crit}} (\phi_{\text{eq}}) = 1 \quad (2.18)$$

existieren könnte. Derart niedrig-energetische Korngrenzen würden also selbst zwischen fast perfekt monodispersen Partikeln nicht lange überleben.

Kristalliner Festkörper

Die bisherigen Ausführungen bezogen sich auf makroskopische Partikel, und die vorgestellten Kontinuumsbeschreibungen setzen ein isotropes Material voraus. Der in dieser Arbeit betrachtete Fall eines kristallinen Festkörpers auf Nanometer-Skala ist prinzipiell deutlich komplizierter, da die Oberflächenspannung dort noch zusätzlich von der kristallographischen Orientierung (Oberflächennormale) \underline{n} und dem Dehnungstensor ϵ_{ij} abhängt: $\gamma_s = \gamma(\underline{n}, \epsilon_{ij})$. Wenn γ differenzierbar bezüglich der Oberflächenorientierung ist, dann behalten die erörterten Gesetze weiterhin Gültigkeit, wenn die Oberflächenspannung durch die *Oberflächensteifigkeit*

$$\tilde{\gamma}_{ij} = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial n_i \partial n_j} \quad (2.19)$$

ersetzt wird. Besitzt der Kristall jedoch Facetten, dann existiert die zweite Ableitung von γ nach \underline{n} nicht mehr, so dass das chemische Potential auch nicht länger mit der lokalen Oberflächenkrümmung zusammenhängen kann. Unter diesen Umständen sind Halswachstum und Formoptimierung der Partikel nicht mehr durch diffusiven Massentransport, sondern durch die weitaus langsamere Nukleation von Inseln auf den Facetten dominiert [69].

Diese kurze Einführung in die etablierte theoretische Beschreibung von Sintervorgängen hat gezeigt, dass eine geschlossene Theorie oder gar eine komplett analytische Behandlung des Themenkomplexes noch nicht in Sicht ist. Dieses Erkenntnis schafft neben der technischen Relevanz eine weitere Motivation, einigen der offenen Fragen mithilfe von Computersimulationen auf die Spur zu gehen. Die Grundzüge der von mir zu diesem Zweck gewählten Kinetischen Monte-Carlo-Methode als ein Baustein des Hybrid-Verfahrens werden im folgenden Kapitel vorgestellt.

2.2 Die Kinetische Monte-Carlo-Methode

Die Monte-Carlo-Methode (MC) [70] besteht darin, statistische Ensembles von mit Boltzmannfaktoren gewichteten Konfigurationen sehr komplexer Systeme zu erzeugen, welche nicht exakt analytisch behandelbar sind. Durch eine zufällige Auswahl immer neuer Elemente dieser Ensembles entsteht dann eine Abfolge von Konfigurationen, wobei solche mit niedrigerer Gesamtenergie bevorzugt sind. Somit gelangt das System mit der Zeit immer näher an das thermodynamische Gleichgewicht, wenn nicht eine kontinuierliche Störung wie z.B. bei der Molekularstrahlepitaxie gegeben ist.

Grundsätzlich kann die MC-Methode sowohl für *kontinuierliche* als auch für *diskrete* Modelle verwendet werden, wobei wir im Folgenden nur den für diese Arbeit relevanten Fall eines diskreten Systems betrachten. Die Diskretisierung des Raumes besteht üblicherweise in der Einteilung in äquivalente Zellen, denen bestimmte Eigenschaften zugeordnet sind. In unserem Fall sind es die regulären Plätze eines Kristallgitters, und deren einzige veränderliche Eigenschaft ist der Zustand “besetzt“ bzw. “nicht besetzt“. Unser Modell ist prinzipiell auch zeitlich diskret, d.h. alle Einzelschritte sind zunächst voneinander unabhängig und passieren *instantan*, wodurch die Systementwicklung als *Markov-Prozess* [71] dargestellt werden kann.

2.2.1 Die Master-Gleichung

Im Gegensatz zur reinen MC-Methode und vielen anderen statistischen Verfahren der Thermodynamik verfolgt die *Kinetische Monte-Carlo* (KMC) Simulation [72, 73] das Ziel, Nichtgleichgewichts- bzw. Relaxationsprozesse in ihrer tatsächlichen Zeitentwicklung nachzubilden.

Zur mathematischen Beschreibung unseres Systems definieren wir mit einer möglichen Systemkonfiguration (d.h. einem Gesamtzustand) \mathcal{C} den

$$\text{Konfigurationsraum } \mathfrak{S} = \{\mathcal{C}\}$$

aller möglichen Zustände und die zeitabhängige

$$\text{Verteilungsfunktion } P(\mathcal{C}, t),$$

welche die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, dass sich unser System zur Zeit t im Zustand \mathcal{C} befindet. Ferner schaffen wir eine Verbindung zwischen den Zuständen durch Angabe einer zeitunabhängigen Matrix für die

$$\text{Übergangswahrscheinlichkeiten } W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$$

von einem Zustand \mathcal{C} in den Zustand \mathcal{C}' . Damit lautet die als Master-Gleichung bezeichnete, differentielle Verlust-/Gewinnbilanz des Gesamtsystems

$$\frac{\partial P(\mathcal{C}, t)}{\partial t} = - \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P(\mathcal{C}, t) + \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) P(\mathcal{C}', t). \quad (2.20)$$

In dieser Formulierung kann die Kinetische Monte-Carlo-Methode als Lösungsverfahren für die Master-Gleichung angesehen werden.

Markov-Prozesse und detailed balance

In der gewöhnlichen, thermodynamischen MC-Simulation haben die Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den möglichen Zuständen des Systems in der Regel keine physikalische Bedeutung. Sie sind lediglich so gewählt, dass die Verteilungsfunktion der Zustände während der Simulation möglichst schnell zur gewünschten Gleichgewichtsverteilung $P(\mathcal{C})$ konvergiert. Jede MC-Simulation besteht nun darin, zufällige Testkonfigurationen auszuwählen, welche entweder akzeptiert oder abgelehnt werden. Die Wahl der Konfigurationen geschieht durch einen Markov-Prozess, welcher allein vom derzeitigen Systemzustand \mathcal{C} ausgehend gemäß der festgelegten Wahrscheinlichkeiten $W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ ein Ensemble von möglichen Zielzuständen \mathcal{C}' generiert und schließlich zufällig einen daraus auswählt. Ein wichtiges Merkmal dieses Prozesses ist die fehlende “Erinnerung” an die Vorgeschichte des Systems, wenn ein neuer Zustand gesucht wird.

Für die Matrix der Übergangswahrscheinlichkeiten müssen noch die folgenden Bedingungen

$$\sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = 1, \quad \forall_{\mathcal{C}, \mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') \geq 0 \quad (2.21)$$

und die *Ergodizität* erfüllt sein, was bedeutet, dass der Markov-Prozess aus jedem Zustand heraus irgendwann *jeden* anderen Zustand erreichen kann, wenn er lang genug läuft.

Schließlich fehlt noch eine Forderung, welche die angestrebte Gleichgewichtsverteilung als Zielzustand des Gesamtprozesses sicherstellt. Ein erster mathematischer Ausdruck für die Tatsache des Gleichgewichts ergibt sich durch Nullsetzen der Master-Gleichung (2.20) und der Ersetzung $P(\mathcal{C}, t) \rightarrow P(\mathcal{C})$:

$$\sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P(\mathcal{C}) = \sum_{\mathcal{C}'} W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) P(\mathcal{C}') \quad (2.22)$$

Es lässt sich jedoch zeigen, dass die Erfüllung dieser Bedingung noch keine Garantie dafür darstellt, dass unser System tatsächlich der Verteilung $P(\mathcal{C})$ zustrebt. Genauso ist es unter dieser Bedingung möglich, dass sich ein beliebig langer Grenzyklus verschiedener Verteilungen einstellt, was einem dynamischen Gleichgewicht des Systems mit einer völlig anderen Wahrscheinlichkeitsverteilung entspräche.

Eine hinreichende Bedingung für das Erreichen der gewünschten Gleichgewichtsverteilung ist durch die *detailed balance*

$$W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P(\mathcal{C}) = W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) P(\mathcal{C}') \quad (2.23)$$

gegeben, welche besagt, dass im zeitlichen Mittel genauso viele Übergänge $\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$ wie deren Umkehrprozesse $\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}$ stattfinden. Unter dieser Forderung ist ein Grenzyklus mit einer periodischen Rotation von Wahrscheinlichkeitsverteilungen nicht möglich, da dazu die jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten in Umlaufrichtung des Zyklus die entsprechenden Werte für die Gegenrichtungen übertreffen müssen.

Ein weiterer Aspekt, der die Bedingung der detailed balance nahe legt, ist die Tatsache, dass die überwiegende Mehrzahl an simulierten physikalischen Vorgängen zeitumkehr-invariant sind. Die abgeschwächte Bedingung der “global balance“

(2.22) erlaubt jedoch Grenzzyklen, deren Richtungen sich mit der Zeit umkehren würden. Nichtsdestotrotz ist die detailed balance zwar eine hinreichende aber keine notwendige Bedingung für die Konvergenz eines Markov-Prozesses.

2.2.2 Wahl der Übergangswahrscheinlichkeiten

Die bisher aufgestellten Bedingungen (2.21, 2.23) lassen noch einen großen Spielraum für die konkrete Wahl der Übergangswahrscheinlichkeiten bei einer gegebenen Gleichgewichtsverteilung. Letztere ist in den meisten Fällen die Boltzmannverteilung, was nach Gibbs [74] durch die *kanonische* Verteilungsfunktion

$$P(\mathcal{C}) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_{\mathcal{C}}} \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_{\text{B}} T} \quad (2.24)$$

zum Ausdruck kommt, wobei Z die konstante Zustandssumme

$$Z = \sum_{\mathcal{C}} e^{-\beta E_{\mathcal{C}}} \quad (2.25)$$

und $E_{\mathcal{C}}$ die Energie des Zustands \mathcal{C} sind. Die obige Summation muss sich über *alle* möglichen Zustände des Gesamtsystems erstrecken, so dass die Zustandssumme in den allermeisten Fällen mangels genauer Kenntnisse über das reale System nicht analytisch berechenbar ist. In diesem Sinne kann die Monte-Carlo-Methode als iteratives Approximationsverfahren zur Abschätzung der wahren Verteilungsfunktion (2.24) angesehen werden.

Die Bedingung der detailed balance (2.23) lautet mit (2.24):

$$\frac{W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')}{W(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C})} = \frac{P(\mathcal{C}')}{P(\mathcal{C})} = e^{-\beta \Delta E}, \quad \Delta E = E_{\mathcal{C}'} - E_{\mathcal{C}}. \quad (2.26)$$

Eine einfache Wahl, die (2.26) erfüllt, ist

$$W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') \propto e^{\frac{1}{2}\beta \Delta E}, \quad (2.27)$$

welche allerdings aus später ersichtlichen Gründen die Simulation sehr ineffizient macht. Eine bessere und weit verbreitete Wahl stammt von Metropolis [75] und lautet

$$W^{(M)}(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \min \left(1, \frac{V(\mathcal{C}' \rightarrow \mathcal{C}) P(\mathcal{C}')}{V(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') P(\mathcal{C})} \right). \quad (2.28)$$

Dabei ist $V(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ eine stochastische Testmatrix, welche mögliche Übergänge festlegt. Die Strategie des Metropolis-Algorithmus lautet: Das Akzeptieren einer möglichen neuen Konfiguration \mathcal{C}' passiert mit Sicherheit, wenn deren Energie niedriger als die derzeitige ist und mit einer Wahrscheinlichkeit $e^{-\beta \Delta E}$ im Fall $E_{\mathcal{C}'} \geq E_{\mathcal{C}}$.

Ein Maß für die Effizienz der verwendeten Übergangsmatrix ist das Akzeptanzverhältnis, welches den Anteil der akzeptierten Übergänge an der Gesamtzahl generierter Zielzustände angibt [76]. Im ersten Beispiel (2.27) ist das Akzeptanzverhältnis aber genau der “exponentiell kleine” Boltzmannfaktor, was bedeutet, dass der

entsprechende Algorithmus — besonders bei niedrigen Temperaturen — fast alle zufällig gewählten Zustände ablehnt und kostbare Rechenzeit lang im selben Zustand verharret.

Beschreibung der Dynamik

Wenn — wie im Fall dieser Arbeit — das zu simulierende System zu Beginn weit vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt ist, und wenn wir uns für die Dynamik des Systems auf dem Weg ins Gleichgewicht, d.h. die Form der Relaxation, interessieren, dann ist noch eine Erweiterung der bisher vorgestellten MC-Methode notwendig. Die hier nun verwendete *Kinetische* Monte-Carlo-Methode ist ein Lösungsverfahren der Master-Gleichung mithilfe von Markov-Prozessen, die jetzt allerdings Zustände generieren müssen, welche eine in der Realität mögliche Entwicklung des Systems beschreiben. Das bedeutet wiederum, dass jetzt auch die Elemente der Übergangsmatrizen — im Gegensatz zur bisherigen Annahme — eine physikalische Bedeutung tragen. Sie stellen nun tatsächlich mögliche Zustandsänderungen des Systems dar. Diese sind durch die Natur des Systems selber festgelegt, und die Wahlfreiheit der Übergangswahrscheinlichkeiten im rein thermodynamischen Fall ist nicht mehr gegeben.

Jeder mögliche elementare Vorgang, *Elementarprozess* genannt, des realen Systems passiert mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit, der *Rate* R_a , wobei der Index $a = 1 \dots N$ alle momentan möglichen Vorgänge durchzählt. Sowohl N , als auch die R_a , hängen von der jeweiligen Konfiguration \mathcal{C} des Systems ab. Mit diesen Bezeichnungen definieren wir die *Gesamtrate*

$$Q = Q(\mathcal{C}) = \sum_{a=1}^N R_a, \quad (2.29)$$

und die Übergangswahrscheinlichkeiten lassen sich durch

$$W(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') = \sum_{a=1}^N R_a V^a(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}') \quad (2.30)$$

ausdrücken, wobei die $V^a(\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}')$ wiederum stochastische Matrizen sind, welche festlegen, ob der Übergang $\mathcal{C} \rightarrow \mathcal{C}'$ durch den Prozess a möglich ist. Im Laufe der Simulation muss jeder einzelne Vorgang a mit einer relativen Häufigkeit $R_a/Q(\mathcal{C})$ auftreten, was dadurch gewährleistet wird, dass alle Elementarprozesse mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu ihrer physikalischen Rate ausgewählt werden.

Was die Bedingung der detailed balance anbelangt, so ist diese bei einer KMC-Simulation ebenso wenig zwingend notwendig wie im rein thermodynamischen Fall, doch es hat sich gezeigt, dass sie in vielen Fällen auch hier Vorteile bietet. Das gilt insbesondere, wenn Relaxationsprozesse betrachtet werden, die das thermodynamische Gleichgewicht erreichen sollen, da ja die Bedingung (2.23) eine Konvergenz der Markov-Folge zur Gleichgewichtsverteilung garantiert.

Kapitel 3

Das Modell

In diesem ersten der vier Kapitel, welche meine Forschungsbemühungen wiedergeben, stelle ich das physikalische Modell vor, welches den Simulationen von Korngrenzen zwischen kristallinen Nanopartikeln zugrunde gelegt wird. Damit einher geht die Beschreibung der von mir zu diesem Zweck in der Programmiersprache C++ geschriebenen Simulationsprogramme. Dabei habe ich versucht, den Schwerpunkt auf die prinzipielle Arbeitsweise zu legen und nur auf die wesentlichen technischen Details einzugehen.

3.1 Grundlagen

Bei den zu untersuchenden Körpern handelt es sich um *Vielteilchensysteme*, konkreter haben wir es hier mit bis zu $N = 300\,000$ Atomen zu tun. Eine vollständige Beschreibung des momentanen Zustandes eines solchen Systems beinhaltet die Position und die Geschwindigkeit jedes Atoms, d.h. $6N = 1\,800\,000$ reelle Zahlen. Sinn und Zweck der Simulation ist es nun, die zeitliche Entwicklung des Systems unter bestimmten äußeren Bedingungen wie Temperatur, Druck, elektromagnetischen Feldern, u.s.w. vorherzusagen. Dabei muss vor allem ein Modell für die interatomaren Wechselwirkungen entwickelt werden, aus welchem sich die Kräfte zwischen den Atomen ableiten. Dazu gibt es die verschiedensten Ansätze, wobei die “realistischsten“, die “ab initio-Methoden“, auf quantenmechanische Berechnungen der Elektronen- und Kernkonfigurationen der Atome zurückgreifen. Um den damit verbundenen enormen Rechenaufwand zu vermeiden, benutzen wir ein stark vereinfachtes Modell, das empirische “12-6 Lennard-Jones-Potential“ [77]. Hierbei hängt die Wechselwirkung zwischen jeweils zwei gleichen Atomen nur von deren räumlichen Abstand R ab. Dieses Potential setzt sich aus zwei Beiträgen zusammen: Einer anziehenden Van-der-Waals- bzw. Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die nach der London-Formel proportional zu $-R^{-6}$ ist, und einem stark abstoßenden Anteil aufgrund des Pauli-Verbots für Elektronen. Letzterer überwiegt dann, wenn sich die beiden Atome auf einen Abstand nähern, der kleiner als der nominelle Atomdurchmesser ist, d.h. wenn die Atomorbitale überlappen, und es wird $V \propto R^{-12}$ angenommen. In der Realität wechselwirkt jedes Atom mit jedem anderen, aber auch in dieser Hinsicht

soll eine Näherung stattfinden, indem nur Wechselwirkungen zwischen Atomen mit Abständen $R \leq 2$ Atomdurchmesser berücksichtigt werden.

Unabhängig davon, welches interatomare Potential benutzt wird, besteht das analytische Problem aus N Bewegungsgleichungen, d.h. aus $3N$ *gekoppelten* Differentialgleichungen für die Koordinaten der Atome. Das bisher am häufigsten verwendete Verfahren, die Molekulardynamik-Simulation (MD), besteht aus der numerischen Lösung aller Bewegungsgleichungen, und stellt somit eine sehr genaue aber auch rechenaufwendige Simulationemethode dar. Die MD-Simulation einer Verschmelzung von zwei Nickel-Partikeln mit einem Durchmesser von ca. 3 nm (ca. 3000 Atome) nimmt mit den schnellsten derzeit verfügbaren Prozessoren ohne Parallelisierung etwa eine Woche Rechenzeit in Anspruch.

Die für diese Arbeit entwickelten Simulationsprogramme basieren auf der deutlich schnelleren *Kinetischen Monte-Carlo-Methode* (KMC), welche im Abschnitt 2.2 vorgestellt wurde. Die entscheidende Idee dabei ist folgende: Wir gehen davon aus, dass die Partikel in kristalliner Form vorliegen, wobei die Kristallklasse des verwendeten *reinen* Materials bekannt ist. Die Hauptannahme des Modells besteht also darin, dass sich die Atome nur auf den regulären Plätzen des zugrunde liegenden Kristallgitters befinden können. Für dieses wählen wir die bei vielen Metallen wie z.B. Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt und Al auftretende kubisch flächenzentrierte Struktur (siehe 3.2.1).

Eine starke Einschränkung unseres Modells besteht also in der Annahme, dass jedes Partikel für sich ein perfektes Gitter ohne Stapelfehler oder elastische Verzerrungen aufweist. Dass diese Annahme zumindest bei “moderaten“ Temperaturen konsistent mit der Wahl des atomaren Wechselwirkungspotentials ist, hat Zinetullin [78] mithilfe der “minimal energy path“-Methode nachgewiesen. In der Realität ist die geforderte Eigenschaft z.B. bei allen Ionenkristallen erfüllt, bei welchen die Coulombkräfte perfekte Untergitter der Kationen bzw. Anionen erzwingen. Wie elastische Verformungen prinzipiell mit der KMC-Methode vereinbar sind, zeigen die Arbeiten von Brendel [79] und Westerhoff [60].

Die Positionen der Atome sind somit *diskretisiert* worden, d.h. sie sind durch drei ganzzahlige Indizes i, j, k charakterisierbar. Die Bewegungen der Atome beschränken sich jetzt nur noch auf einen Wechsel des Gitterplatzes, ohne die spezielle Trajektorie aufzulösen. Weiterhin impliziert die MC-Methode, dass in einem Monte-Carlo-Schritt immer nur ein Atom diffundiert [80], und die Zeit, die es dafür benötigt, ist zunächst unbekannt. Prinzipiell ist eine Erweiterung des Modells auf *kollektive* Diffusionsprozesse durchaus denkbar, und diese Idee wird später bei der Diskussion über den Mechanismus der Korngrenzendiffusion (Kap. 6.1.1) noch einmal aufgegriffen.

Üblicherweise besteht eine konkrete Implementation eines solchen Kristalls darin, einen würfelförmigen Ausschnitt (Kantenlänge L) des theoretisch unendlich ausgedehnten Gitters, die “Simulationsbox“, zu konstruieren und jedem Gitterplatz die Eigenschaft “besetzt“ oder “leer“ zuzuschreiben. Daraus resultieren jedoch zwei Nachteile: Erstens die sogenannten technischen “finite-size“-Effekte, d.h. Artefakte, die von der Endlichkeit des Gitters in der Implementation herrühren. Um diese Effekte

im Einzelfall ausschließen zu können, muss jede Simulation viele Male unter systematischer Variation von L durchgeführt werden, und erst dann, wenn die Ergebnisse der Simulationen nicht mehr von L abhängen, ist die Systemgröße ausreichend.

Die Konsistenz des Modells bezüglich der Bewegung von Atomen von einem Gitterplatz am Rand der Box in jede Richtung des theoretisch *unendlichen* Gitters kann zwar durch die Einführung von periodischen Randbedingungen gesichert werden, jedoch verschwinden die finite-size-Effekte dadurch noch nicht. Der Wiedereintritt eines Atoms in die Box z.B. an der gegenüberliegenden Kante ist offensichtlich unnatürlich. Die einzige Möglichkeit, diese Behelfsmaßnahmen komplett zu umgehen, besteht darin, L von vornherein so groß zu wählen, dass ein Austritt eines Atoms aus der Box gar nicht vorkommt. Das wiederum macht das zweite Problem des Ansatzes deutlich: Es müssen L^3 Gitterplätze gespeichert werden, wovon u.U. ein nur sehr kleiner Bruchteil mit Atomen besetzt ist.

Die von mir verwendete Implementation der Gitter kommt dagegen ohne die Verwendung von künstlichen periodischen Fortsetzungen aus, und den geschilderten Speicher-Overhead gibt es auch nicht, da ein anderes Konzept benutzt wird: Anstelle jedes einzelnen Gitterpunktes werden hier nur die Atome gespeichert, deren momentane Positionen im gedachten Gitter durch die ganzzahligen Indizes i, j, k der Gitterplätze festgelegt sind. Dadurch ist das Gitter in seiner Größe nunmehr lediglich durch den Wertebereich der Indizes begrenzt, und die Atome können in diesem Sinne *beliebig* weit im Raum verteilt sein. Allerdings bedeutet diese Modellierung einen beachtlichen Mehraufwand zur Laufzeit der Simulation: Z.B. bei der Bestimmung der momentanen Bindungsenergien oder möglicher Sprungrichtungen der Atome sind deren Nachbarschaftsbeziehungen im Gitter von entscheidender Bedeutung. Während diese für die Gitterpunkte konstant sind und nur einmal zu Beginn bestimmt werden müssen, ändern sich Nachbarschaftsbeziehungen der Atome ständig und sind nach jedem Hop entsprechend zu aktualisieren. Dadurch wird das Programm zunächst wieder deutlich ineffizienter, bekommt aber noch weitere Fähigkeiten: Die Atome “kennen“ ihre Nachbarn, können also im Prinzip ihre energetische Lage selbst bestimmen und theoretisch auch selber entscheiden, ob und wohin sie hüpfen. Das eröffnet ganz neue Möglichkeiten hinsichtlich der *Parallelisierung* des Simulationsalgorithmus, wird aber im derzeitigen Entwicklungsstadium noch nicht weiter ausgenutzt.

Kommen wir nun zur Dynamik des Systems. In unserem Modell sind die KMC-Elementarprozesse (Abschnitt 2.2) die Hops der Atome von einem regulären Gitterplatz zu einem anderen freien Platz des Gitters.

Bis zum heutigen Zeitpunkt sind von unserer und anderen *Computational-Physics*-Gruppen schon viele Simulationen des thermischen Sinterns von Nanopartikeln mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulation – auch in 3 Dimensionen – durchgeführt worden [60]. Nach meinem Wissensstand wurden dabei die beiden Ausgangspartikel bzw. “Cluster“ immer auf *einem* zusammenhängenden Kristallgitter konstruiert. Eine allgemein zu erwartende und in der Natur auch beobachtete gegenseitige Missorientierung der jeweiligen Kristallstruktur der beiden Körner, d.h. eine Korngrenze,

wurde dabei grundsätzlich vernachlässigt. Diese Lücke soll mit dieser Arbeit wie folgt geschlossen werden: Jeder Atomcluster hat sein eigenes, unabhängiges Gitter, und die Bewegung der Atome innerhalb der Partikel, sowie ein Austausch von Atomen zwischen ihnen wird mittels der diskreten KMC-Methode simuliert. Zusätzlich werden diese Prozesse aber noch von einer globalen *kontinuierlichen* Dynamik der beiden Körner als Ganzes überlagert. D.h. die beiden Gitter können sich beliebig im Raum bewegen, soweit es die Besetzung mit Atomen zulässt. Dieses hat dann eine zusätzliche kollektive Bewegung aller Atome zur Folge. Die Ursache für die “makroskopische” Bewegung der Partikel sind die Kräfte zwischen den Atomen verschiedener Partikel an der Korngrenze. Diese Kräfte und die daraus resultierenden Drehmomente gehen dann in die Newtonschen Bewegungsgleichungen der als starre Körper angenommenen Partikel ein und werden numerisch integriert.

Alles in allem handelt es sich bei dem hier verwendeten Verfahren also um eine Kombination aus kinetischer Monte-Carlo- und Starrkörper-Simulation. Die wesentlichen Bestandteile, interne Hops, externe Hops und Starrkörper-Dynamik, sowie deren übergeordnete Koordination, werden in den folgenden Unterkapiteln näher beschrieben.

3.2 Geometrie von Kristallgittern

Da die Geometrie des in unserem Modell verwendeten kubisch flächenzentrierten (*face-centered cubic*, fcc) Kristallgitters von großer Bedeutung für das Verständnis der Methodik und der späteren Auswertungen ist, werde ich diese jetzt ausführlich darstellen. Bei der Diskussion der Modellierung spezieller Diffusionsprozesse in Abschnitt 3.3.2 kommt noch eine andere Kristallklasse, die hexagonal dichteste Kugelpackung, ins Spiel, weswegen diese am Ende ebenfalls kurz beschrieben wird.

3.2.1 Das kubisch flächenzentrierte Gitter

Die Abbildung 3.1 zeigt links zwei benachbarte *konventionelle* Elementarzellen des fcc-Gitters, dessen Basisvektoren \underline{a}_1 , \underline{a}_2 , \underline{a}_3 wie in jedem kubischen Gitter paarweise senkrecht aufeinander stehen und alle dieselbe Länge a haben.

Das namensgebende Merkmal des fcc-Gitters ist die Positionierung der Atome sowohl auf den 8 Ecken der würfelförmigen Elementarzelle als auch in der Mitte jeder der 6 Würfelseiten. Da sich jeweils 8 Elementarzellen eine Ecke und zwei Elementarzellen eine Seite teilen, enthält jede Elementarzelle $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ Atome.

Die alternative Konstruktion des Gitters mittels der *primitiven* Elementarzelle, deren Basisvektoren *nicht* senkrecht aufeinander stehen, ist zu der hier gewählten äquivalent, hat aber den Vorteil, dass das Volumen dieser *Einheitszelle* minimal ist (sie enthält nur ein Atom). Da diese Darstellung aber weniger anschaulich ist und für diese Arbeit keinen Gewinn bringt, gehe ich nicht weiter darauf ein.

Die Gitterkonstante, d.h. die Kantenlänge des Kubus, sei a . Wie der Abbildung 3.1 leicht zu entnehmen ist, beträgt der kürzeste Abstand zwischen zwei Atomen eine halbe Seitendiagonale, d.h. der Abstand nächster Nachbarn ist

$$d_{\text{NN}} = \frac{1}{2} \cdot a\sqrt{2} = \frac{a}{\sqrt{2}} .$$

Üblicherweise werden in der Kristallographie Längen in Einheiten der Gitterkonstante a gemessen. Da für das im Folgenden benutzte Modell jedoch der Abstand nächster Nachbarn von herausragender Bedeutung ist, soll dieser unsere Längeneinheit (LE) sein:

$$d_{\text{NN}} = 1 \text{ LE} .$$

In der Abbildung 3.1 haben Atome, die durch gestrichelte Linien verbunden sind, genau diesen Abstand voneinander, durchgezogene Linien hingegen bedeuten einen Abstand von $a = \sqrt{2}$. Da diese Größe hier in unserer reduzierten Längeneinheit angegeben ist, für die wir aber keinen neuen Namen ausgesucht haben, lasse ich die Einheit im Folgenden meistens weg.

Es fällt nun auf, dass die am nächsten beisammen liegenden Atome zueinander parallele Ebenen bilden. Diese sind die $\{111\}$ -Ebenen des Gitters, d.h. ihre Normalenvektoren zeigen in die $\langle 111 \rangle$ -Richtung entlang der Raumdiagonalen des Kubus. Das Besondere dieser Ebenen ist also, dass sie eine hohe Packungsdichte der Atome

aufweisen. Mit ihrer hexagonalen Symmetrie — jedes Atom hat 6 nächste Nachbarn — erreichen sie sogar die maximal mögliche Packungsdichte von Kugeln in der Ebene.

Betrachten wir nun das rote Zentralatom der mit \bullet markierten $\{111\}$ -Ebene, dann wird ersichtlich, dass sowohl in der darüberliegenden (\blacksquare), als auch in der darunterliegenden (\blacktriangledown) Ebene jeweils drei weitere Atome den kürzesten Abstand von 1 LE zu diesem besitzen. Insgesamt hat das rote Atom also $6 + 3 + 3 = 12$ nächste Nachbarn, welche rosa schattiert gezeichnet sind. Aufgrund der Translationssymmetrie des Gitters gilt dasselbe natürlich auch für jedes andere Atom, und wir sprechen von einer Koordinationszahl $Z = 12$ der fcc-Struktur.

Wir entfernen uns nun von der Geometrie aus Sicht der kubischen Elementarzelle und betrachten ein Koordinatensystem, in welchem die (111) -Ebene mit der XY-Ebene bzw. die $[111]$ -Richtung mit der Z-Achse und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung mit der X-Achse zusammenfallen (Abb. 3.1 rechts). Weil wir ein rechtshändiges Koordinatensystem haben wollen, zeigt die Y-Achse damit in die Richtung $[11\bar{2}]$.

Zu der Angabe von Raumrichtungen im Kristall ist noch zu bemerken, dass in einem kubischen Gitter alle möglichen Permutationen der Miller-Indizes a, b, c und auch beliebige Negationen *kristallographisch gleichwertige* Richtungen anzeigen, welche alle unter der Bezeichnung $\langle hkl \rangle$ mit $h \geq k \geq l \geq 0$ zusammengefasst werden. Die Angabe $[abc]$ in "eckigen" Klammern bezeichnet hingegen eine konkrete Raumrichtung, d.h. den Vektor (a, b, c) . Am Beispiel der 4-zähligen Drehachsen sind es die 6 spezifischen Richtungen $[100]$, $[010]$, $[001]$, $[\bar{1}00]$, $[0\bar{1}0]$ und $[00\bar{1}]$, die drei verschiedene räumliche Achsen und nur *eine* kristallographische Richtung, nämlich die Würfelkante $\langle 100 \rangle$, beschreiben. Da Kristallebenen mit verschiedenen aber gleichwertigen Normalenrichtungen ebenfalls untereinander äquivalent sind, sieht die Konvention hier eine Benennung konkreter Ebenen im Raum anhand der Indizes (abc) in runden Klammern vor, und die Gesamtheit äquivalenter Ebenen wird in geschweifte Klammern, $\{hkl\}$, gesetzt.

In den Abbildungen 3.1 sieht man nun, dass man sich die fcc-Struktur als aus übereinandergestapelten dichtestgepackten Kugelebenen konstruiert vorstellen kann. Die Kugeln liegen dabei jeweils in den Mulden zwischen drei Kugeln der tieferen Schicht. Wie in Abbildung a) dargestellt, liegt die dritte Schicht (\blacksquare) nicht etwa genau über der ersten (\blacktriangledown), sondern daneben, so dass sich eine Stapelfolge $ABC \dots$ bzw. $\blacktriangledown \bullet \blacksquare \dots$ ergibt. Dadurch wird die hexagonale Symmetrie auf eine 3-zählige Drehachse reduziert, von welchen die fcc-Struktur entsprechend der Raumdiagonalen vier besitzt. Aufgrund der kubischen Symmetrie der Elementarzelle existieren noch drei 4-zählige Drehachsen mit den Richtungen $\langle 100 \rangle$.

Allgemein gilt für den Abstand benachbarter kubischer $\{hkl\}$ -Ebenen

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}},$$

so dass die $\{111\}$ -Ebenen in unserem Modell den Abstand $d_{111} = \sqrt{2/3}$ haben.

In Abbildung 3.1a) sind durch den gestrichelten Kreis noch einmal die zwölf Gitterplätze der nächsten Nachbarn des Atoms im Ursprung eingerahmt. Die nächsten Nachbarplätze eines Atoms sind besonders wichtig, weil sie – wenn sie leer sind – mögliche Ziele für einen Hop des Atoms darstellen, und – wenn sie besetzt sind – den größtmöglichen Beitrag zur Bindungsenergie des Aufatoms leisten. Aufgrund der Festlegung, die Paar-Wechselwirkung zwischen Atomen bis zu einem Abstand von 2 Atomdurchmessern, also 2 Längeneinheiten zu berücksichtigen, sind auch entferntere Nachbarn eines Atoms von Interesse. Es gibt 6 übernächste Nachbarn in einem Abstand von $\sqrt{2}$, 24 drittnächste (Abstand $\sqrt{3}$) und 12 viertnächste (Abstand 2), so dass z.B. bei einer Energieberechnung 54 Gitterplätze zu beachten sind.

Zuletzt sei noch erwähnt, dass die fcc-Struktur mit einer Raumfüllung von 74% die größtmögliche Packungsdichte von Kugeln im Raum erzielt.

So wie in den beiden Abbildungen dargestellt, ist nun das körperfeste Koordinatensystem jedes einzelnen Partikels in den Simulationen definiert. Die dadurch festgelegten Gitterplätze können nun entweder leer oder durch ein Atom besetzt sein.

3.2.2 Die hexagonal dichteste Kugelpackung

Die hexagonal dichteste Kugelpackung (“hexagonal close-packed“, “hcp“) ist der eben vorgestellten kubisch-flächenzentrierten Struktur sehr ähnlich. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die an sich äquivalenten dichtestgepackten $\{111\}$ -Ebenen nicht die Stapelfolge ABC..., sondern ABAB...besitzen. Somit liegen die Atome über einer bestimmten $\{111\}$ -Schicht in den Mulden zwischen den selben Atomen wie diejenigen in der Lage unter dieser Schicht. In der rechten Abbildung hätten die blauen (■) und die grünen (▼) Atome folglich die gleichen XY-Koordinaten. Wegen der völligen Äquivalenz aller Mulden in der dichtestgepackten Ebene erreicht die hcp-Struktur — ebenso wie die fcc-Struktur — die namensgebende maximal mögliche Raumfüllung.

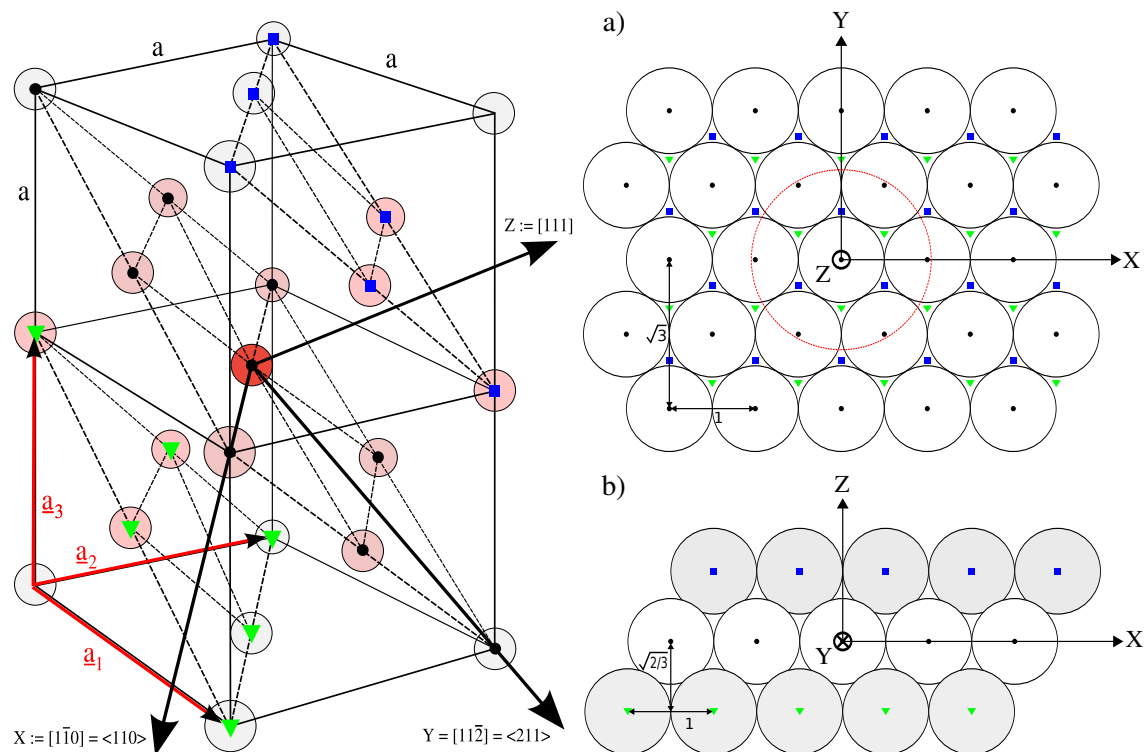


Abbildung 3.1: links: Zwei kubische Elementarzellen (Gitterkonstante a) des fcc-Gitters mit einem Atom auf jedem Gitterpunkt; gleich markierte Atome befinden sich in der selben hexagonal dichtestgepackten $\{111\}$ -Ebene. Die 12 rosa schattierten Atome sind die nächsten Nachbarn des roten Zentralatoms mit dem Abstand 1 Längeneinheit (LE) $= a/\sqrt{2}$. Das körperfeste Bezugssystem wurde so gewählt, dass die X-Achse mit der $[1\bar{1}0]$ -Richtung (Seitendiagonale) und die Z-Achse mit der $[111]$ -Richtung (Raumdiagonale) zusammenfallen. rechts: a) Schnitt entlang der (111) -Ebene (XY in Simulation); die Atome in dieser Ebene (\bullet) besitzen eine hexagonale (6-zählige) Symmetrie, und nächste Nachbarn haben den Abstand 1 LE. Mit \blacktriangledown bzw. \blacksquare sind die Atome der darunter- bzw. darüberliegenden Lage bezeichnet. Alle 12 Atome im gestrichelten Kreis sind nächste Nachbarn des Atoms im Koordinatenursprung. b) Der Blick entlang der Y-Achse verdeutlicht die Schichtung der $\{111\}$ -Ebenen entlang der Z-Achse im Abstand von $\sqrt{2/3}$; die Atome der oberen (\blacksquare) und unteren (\blacktriangledown) Schicht haben zwar die gleichen X-Koordinaten, dafür verändert sich aber die Y-Koordinate der gezeichneten Atome von Lage zu Lage um $\sqrt{1/12}$. Deswegen stimmen die X- und Y-Koordinaten der Atome nur in jeder dritten $\{111\}$ -Ebene überein, es liegt eine Stapelfolge ABCABC... vor.

3.3 Hüpfprozesse innerhalb der Gitter

Die wichtigsten Prozesse unserer KMC-Dynamik sind die Hüpfbewegungen der Atome (“Hops“) zwischen den regulären Plätzen des zugrunde liegenden fcc-Gitters. Jedes Partikel in unserem Modell besitzt dabei sein eigenes, unabhängiges Gitter. Deswegen geschieht auch die Bewegung der Atome auf den beiden Partikeln prinzipiell unabhängig voneinander. Im Bereich der Korngrenze, und noch ca. $2LE$ davon entfernt, müssen jedoch bei allen Energieberechnungen auch die Beiträge der Atome des jeweils anderen Partikels mit einbezogen werden. Damit bleibt unsere Festlegung, Paar-Wechselwirkungen bis zum viertnächsten Nachbarn zu berücksichtigen, für alle Situationen erfüllt. Direkt an der Korngrenze, d.h. an der Berührungsfläche beider Partikel, müssen zusätzlich noch etwaige Kollisionen mit Atomen des anderen Clusters erkannt und verhindert werden.

Von diesen eher seltenen Fällen abgesehen können die beiden Partikel — was die “internen“ Hops betrifft — aber als völlig eigenständig angesehen werden. Es gibt jedoch noch eine implizite Verknüpfung zwischen ihnen: Die gemeinsame Zeit. Diese scheinbare Selbstverständlichkeit stellt aber hier gerade eine besondere Herausforderung an das KMC-Modell dar. Die Ursache dieser Schwierigkeit liegt in der noch ausführlich zu diskutierenden Sonderrolle der Zeit in der kinetischen Monte-Carlo Methode begründet. Dieses Thema und die Art und Weise, wie die notwendige Synchronisation aller Prozesse des Systems konkret erfolgt, wird im Kapitel 3.6 behandelt.

3.3.1 Erlaubte Prozesse

Nun kommen wir zum “Kern“ der Dynamik und entscheiden, welche Arten von Prozessen generell in Betracht gezogen werden sollen. Dazu legen wir fest, dass ein Atom in einem MC-Schritt immer bis zu einem (freien) der 12 nächstgelegenen Nachbargitterplätze diffundiert. Im Normalfall bleibt es dann dort, der “Hop“ ist erfolgt (Abbildung 3.2a). Dass wir durchaus denkbare direkte Sprünge zu einem weiter entfernten Gitterplatz nicht gesondert behandeln müssen, folgt aus [81], wo gezeigt wurde, dass die entsprechende Energiebarriere proportional zur Anzahl n übersprungener nächster Nachbarn ist. Wie später noch klar wird, potenziert sich die Wahrscheinlichkeit des Prozesses dadurch mit n , so dass der Prozess in Relation zum kurzen Hop sehr unwahrscheinlich ist.

Es kann jedoch sein, dass der ausgewählte Zielplatz aufgrund weniger Bindungspartner, wie es an einer Kante der Fall ist, nur *bedingt stabil* ist (Abb.3.2b). Dann wird in der direkten Nachbarschaft dieser Zwischenposition nach anderen Zielplätzen gesucht, welche stabiler sind, d.h. wo das Atom stärker gebunden wäre. Falls es mehrere solche Zielplätze gibt, wird aus all diesen Kandidaten *zufällig* einer ausgesucht, und das Atom springt direkt dorthin weiter (Abb. 3.2c). Dieser endgültige Zielgitterplatz kann aber auch der Ausgangsplatz des Atoms sein. Ein “Zurückspringen“ ist also genauso wahrscheinlich wie ein “Weiterhüpfen“ in eine beliebige andere Richtung. Da die Möglichkeit des Zurückspringens immer gegeben ist, bleibt das Atom aber in keinem Fall an der gedachten, bedingt stabilen Zwischenposition. Unabhän-

gig davon, welcher Zielplatz schließlich eingenommen wird, zählt auch so ein “langer Hop“ als ein *einzelner* Hüpfprozess und wird im Folgenden als “bedingt stabiler Hop“ bezeichnet.

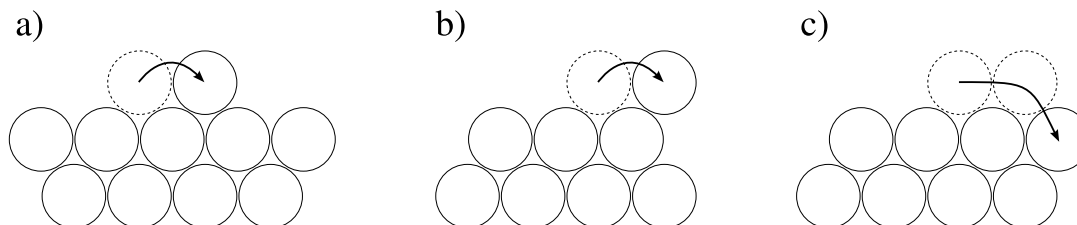


Abbildung 3.2: zweidimensionale schematische Darstellung eines Atoms, welches zu einem stabilen (a) bzw. zu einem bedingt stabilen (b) Gitterplatz gelangt, von welchem aus es sofort zu einem stabilen Zielplatz (c) weiterspringt

An dieser Stelle muss nun eine kleine Schwäche unseres Modells erwähnt werden, welche im nächsten Abschnitt noch genauer erläutert wird: Das Fehlen von hcp-Gitterplätzen, welche einerseits zur Modellierung von Stapelfehlern, aber andererseits auch für die Diffusion über eine bestimmte Art von Kante an der Oberfläche benötigt werden. Dieses Manko konnten wir jedoch durch gezielte Absenkung der Aktivierungsenergie für instabile Prozesse (siehe nächster Abschnitt) stark mindern.

Ein wichtiges Kriterium dafür, dass ein bestimmter Prozess erlaubt wird, ist also, dass der (vorläufige) Zielgitterplatz zumindest bedingt stabil ist. Die Einteilung der möglichen Zielplätze in drei Stabilitätsgruppen erfolgt, wie in Tabelle 3.1 angegeben, anhand der Anzahl nächster Nachbaratome am Zielplatz. Dass wir endgültige Zielplätze mit weniger als drei Nachbaratomen als nicht stabil ansehen und daher verbieten, ist wie folgt begründet: Eine komplette Desorption des Atoms (Koordinationszahl 0) von der Oberfläche ist extrem unwahrscheinlich, da wir annehmen, dass der Dampfdruck über der Festkörperoberfläche vernachlässigbar klein ist. Der Zustand mit lediglich einem oder zwei Nachbaratomen kann nur sehr kurze Zeit andauern, da die übrigen Atome eine starke Anziehungskraft ausüben, und somit handelt es sich dabei um einen “Übergangszustand“, den wir ja bei der KMC-Methode bewusst nicht auflösen wollen.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich nur auf die Entscheidung darüber, ob ein denkbarer Hüpfprozess eines Atoms in eine der 12 möglichen Richtungen erlaubt werden soll oder nicht. Nur wenn die Entscheidung positiv ausgefallen ist, wird dieser spezielle Prozess in die Ratenliste aufgenommen. Dazu muss dann seine Rate selbst berechnet werden, was in den folgenden beiden Abschnitten beschrieben wird.

3.3.2 Bestimmung der Aktivierungsenergien

Wie in Kapitel 2.2 beschrieben beruht die KMC-Methode hauptsächlich darauf, zu jedem Zeitpunkt allen möglichen Einzelprozessen eine Rate zuzuweisen, die die relative Wahrscheinlichkeit des Prozesses repräsentiert. Die physikalische Größe, welche

Anzahl NN	Stabilität	erlaubt	Aktivierungsenergie
0, 1	instabil	nein	—
2	bedingt stabil	ja	$E_a = (E_{b,f} - E_{b,i}) \cdot f_{cs}$
3 - 11	stabil	ja	$E_a = E_{S,0} - E_{b,i}$

Tabelle 3.1: Einteilung von Hops in Stabilitätsgruppen anhand der Anzahl nächster Nachbarn (NN) am Zielplatz; E_a ist die Aktivierungsenergie, $E_{b,i}$ und $E_{b,f}$ sind die Bindungsenergien am Start- und am Zielplatz, $E_{S,0}$ bezeichnet die als konstant angenommene Sattelpunktenergie und f_{cs} ist ein Modellparameter, der das Fehlen teilweiser bedeutungsvoller hcp-Bindungsplätze kompensiert.

die Wahrscheinlichkeit der hier betrachteten Hüpfprozesse bestimmt, ist die sog. Aktivierungsenergie E_a . Diese wiederum ergibt sich aus der Überlegung, dass das betroffene Atom auf dem Weg von seinem Start- zum gewählten Zielplatz eine i.a. recht komplizierte Energielandschaft durchqueren muss. Deren detaillierte Gestalt jedes Mal individuell zu bestimmen, würde jedoch so viel Rechenzeit in Anspruch nehmen, dass der Geschwindigkeitsvorteil des KMC-Verfahrens gegenüber anderen Methoden wie MD verloren ginge.

In Anbetracht der Tatsache, dass die hier behandelten Elementarprozesse bereits “atomarer Natur“ sind, ist folgende Vereinfachung einleuchtend: Entscheidend für die Wahrscheinlichkeit des Hüpfprozesses ist lediglich die Höhe der Energiebarriere zwischen Start- und Zielplatz. Um diese zu bestimmen, müssen nur zwei Energieniveaus bekannt sein: Das Maximum der Energie auf dem Diffusionspfad, die Sattelpunktenergie E_S , und die derzeitige Bindungsenergie am Startplatz $E_{b,i}$. Die gesuchte Energiebarriere bzw. Aktivierungsenergie ist dann einfach die Differenz

$$E_a = E_S - E_{b,i} .$$

$E_{b,i}$ ist ja die Bindungsenergie eines Atoms an einem regulären Gitterplatz. Da sich in unserem Modell alle Energien als Summen von Paar-Wechselwirkungen nach dem Lennard-Jones-Potential berechnen und alle anderen Atome auch auf Gitterplätzen sitzen, ist die Bestimmung denkbar einfach: Die Abstände der jeweiligen Nachbarn sind konstant und somit auch die Beiträge $E_b^1 \dots E_b^4$ der nächsten, übernächsten,...viertnächsten Nachbarn. Das hier verwendete *Bond-Counting-Verfahren* (Newman und Barkema [82]) besteht also nur in der Bestimmung der Anzahl entsprechend weit entfernter Nachbaratome $n_1 \dots n_4$, und die gesamte Bindungsenergie beträgt

$$E_b = \sum_{i=1}^4 n_i E_b^i .$$

Die Energiefunktion des Lennard-Jones-Potentials (Abbildung 3.3) lautet

$$E_b^{\text{LJ}}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right] , \quad (3.1)$$

wobei die Konstanten ϵ und σ die Energie- und die Längenskala festlegen. Die konkrete Wahl des Modellparameters ϵ wird im Kapitel 3.7 bei der Vorstellung des in dieser Arbeit verwendeten Einheitensystem erläutert.

Der Parameter σ ist durch die Bedingung gegeben, dass das Minimum des Lennard-Jones-Potentials beim Abstand nächster Nachbarn liegen muss, welcher ja unsere Längeneinheit definiert, d.h. $R_{\text{NN}} = 1 \text{ LE}$. Rein rechnerisch liegt das Minimum der Funktion (3.1) bei $R_{\text{min}} = 2^{1/6} \sigma \stackrel{!}{=} 1$, woraus $\sigma \simeq 0.891$ folgt. Allerdings bezieht sich das Potential auf ein Atompaar, dessen Gleichgewichtsabstand größer ist als R_{NN} im Festkörper. In [78] ist der Gleichgewichtsabstand im Festkörper bei Berücksichtigung bis zu viertnächster Nachbarn bei $T = 0$ analytisch zu $R_{\text{NN}} \simeq 1.098\sigma$ bestimmt worden. Gleichzeitig wurde dort an MD-Simulationen beobachtet, dass R_{NN} noch linear mit der Temperatur ansteigt. Eine Testrechnung [60] bei einer ähnlich hohen Temperatur, wie sie auch in dieser Arbeit verwendet wird, und bei der auch Beiträge bis zum viertnächsten Nachbarn berücksichtigt wurden, ergab schließlich $R_{\text{NN}} \simeq 1.116\sigma$, und somit $\sigma \simeq 0.896$.

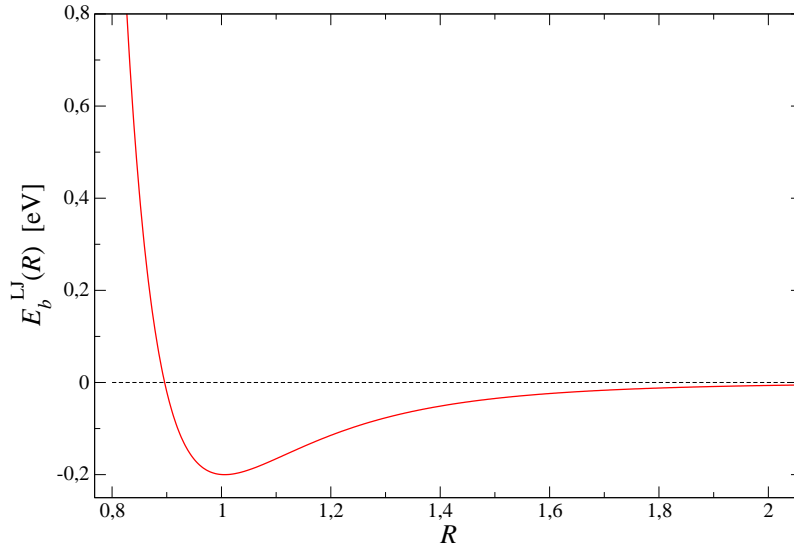


Abbildung 3.3: Energiefunktion des 12-6 Lennard-Jones-Potentials zwischen zwei Atomen, deren Minimum ($\simeq -\epsilon$) beim Gleichgewichtsabstand der Atome (hier $1 \text{ LE} \simeq 1.116\sigma$) liegt; schon beim doppelten Abstand besitzt die Funktion einen Wert von nur noch -0.03ϵ . Nähern sich die Atome dagegen auf einen Abstand < 1 , steigt die Energie mit $1/R^{12}$ an.

Die Energiebeiträge durch entsprechend weit entfernte Nachbaratome lauten:

$$\begin{aligned} E_b^1 &= E_b^{LJ}(1.0) &= -0.19974628 \text{ eV} \approx -\epsilon \\ E_b^2 &= E_b^{LJ}(\sqrt{2}) &= -0.04842924 \text{ eV} \\ E_b^3 &= E_b^{LJ}(\sqrt{3}) &= -0.01504824 \text{ eV} \\ E_b^4 &= E_b^{LJ}(2.0) &= -0.00642024 \text{ eV} \end{aligned}$$

Der Ausdruck für die Bindungsenergie ist aber noch nicht komplett, da wie eingangs erwähnt, unter Umständen auch Beiträge des anderen Clusters mit eingehen. Dazu

wird in Einklang mit der bisher gewählten Genauigkeit im Abstand von $R \leq 2\text{LE}$ von dem betrachteten Gitterplatz nach Atomen auf dem anderen Gitter gesucht. Deren Energiebeiträge errechnen sich ebenfalls aus dem Lennard-Jones-Potential unter Verwendung des tatsächlichen Abstandes R_j :

$$E_b = \sum_{i=1}^4 n_i E_b^i + \sum_{\substack{j \\ R_j \leq 2}} E_b^{LJ}(R_j). \quad (3.2)$$

Die Suche nach hinreichend nahen Atomen auf dem jeweils anderen Cluster und die Bestimmung des besagten “tatsächlichen Abstandes“ R_j sind dabei keinesfalls triviale Vorgänge. Die Freiheit der beiden Partikel, sich im Laborsystem beliebig bewegen zu können (Translation und Rotation), macht nämlich den ständigen Gebrauch von Koordinatentransformationen zwischen dem Körper- und dem Laborsystem notwendig. Eine genauere Beschreibung dessen erfolgt in Kapitel 3.5.

Bei der Bestimmung der Sattelpunktenergie machen wir es uns vom Konzept her noch einfacher als bei den Bindungsenergien: Im Fall eines Hops zu einer stabilen Zielposition nehmen wir eine konstante Sattelpunktenergie

$$E_S^{\text{stabil}} = E_{S,0} = -0.6 \text{ eV}$$

an. Dieser Wert liegt ganz leicht über der maximalen Energie eines Atoms an einem — nach unserer Festlegung — gerade noch stabilen Gitterplatz mit lediglich drei nächsten und sonst keinen Nachbarn. Damit ist die Sattelpunktenergie immer größer als die Bindungsenergie $E_{b,f}$ am angestrebten Zielplatz, $E_S^{\text{stabil}} > E_{b,f}$. Die Vorteile dieses Ansatzes sind dessen Effizienz wegen völligen Verzichtes auf Rechenoperationen und die angenehme Tatsache, dass keine Kalibrierung von Parametern notwendig ist. Der alternative Ansatz [78]

$$E_S = \max(E_{b,f}, E_{b,i}) + \Delta E, \quad (3.3)$$

welcher also von beiden Bindungsenergien abhängt und noch einen zusätzlichen Parameter besitzt, mag etwas realistischer sein, doch bringt er für unsere Simulationen keinen Vorteil. Außerdem hat sich gezeigt, dass kein ΔE gefunden werden kann, welches die Gesamtheit aller in diesem Modell erwogenen Prozesse richtig beschreibt. Dennoch habe ich einige Simulationen, die wesentliche Merkmale meiner Ergebnisse zeigen, noch einmal unter Verwendung dieser alternativen Vorschrift wiederholt (siehe Kapitel 6.1). Da sich dort *keine* nennenswerten Unterschiede in den interessierenden Merkmalen zeigten, habe ich mich für die Verwendung der einfacheren Vorschrift entschieden.

Aufgrund der globalen Dynamik der Partikel, welche im Kapitel 3.5 noch ausführlich erläutert wird, kann allerdings in seltenen Fällen doch $E_{b,i} > E_{S,0}$ gelten. Die Ursache dafür liegt darin, dass zwei Atome an der Korngrenze so nah zusammengedrückt werden können, dass der Fremdgitteranteil zur Bindungsenergie sehr groß wird (siehe dazu Abb. 3.3). Da wir aber nur positive Aktivierungsenergien zulassen

wollen, schneiden wir diese bei Null ab:

$$E_a^{\text{stabil}} = \begin{cases} E_{S,0} - E_{b,i} & , E_{S,0} > E_{b,i} \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (3.4)$$

Im Fall eines bedingt stabilen “langen Hops” nehmen wir an, dass die relativ hohe Bindungsenergie $E_{b,f}$ an der *vorläufigen* Zielposition die gesuchte Sattelpunktenergie darstellt, und deswegen folgt mit $E_S^{\text{bed.stab.}} = E_{b,f}$:

$$E_a^{\text{bed.stab.}} = \begin{cases} (E_{b,f} - E_{b,i}) \cdot f_{cs} & , E_{b,f} > E_{b,i} \\ 0 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (3.5)$$

Die generelle Absenkung aller Aktivierungsenergien für bedingt stabile Hops um den konstanten Faktor $f_{cs} = 0.8$ entspringt der im folgenden Abschnitt diskutierten Tatsache, dass in unserem Modell die in einer bestimmten Situation entscheidend wichtigen hcp-Bindungsplätze nicht implementiert sind.

Bedeutung theoretischer hcp-Gitterplätze

Wie eine Analyse unserer Systeme gezeigt hat, besteht die Oberfläche der hier untersuchten Nanopartikel aus vielen $\{111\}$ - und $\{100\}$ -Facetten, welche in allen drei Kombinationen direkt aneinandergrenzen können. Ein Ausschnitt eines Partikels mit einem Übergang zwischen zwei $\{111\}$ -Oberflächen ist in Abbildung 3.4 gezeigt. Ein Atom, welches sich auf der Oberfläche befindet, durch die eine violettfarbene Ebene gelegt wurde, soll nun über die rechte Kante auf die türkisfarbene Facette wechseln. Die rechte Abbildung zeigt diese Situation von oben betrachtet, wobei die Ziel-Facette dort am unteren Bildrand liegt.

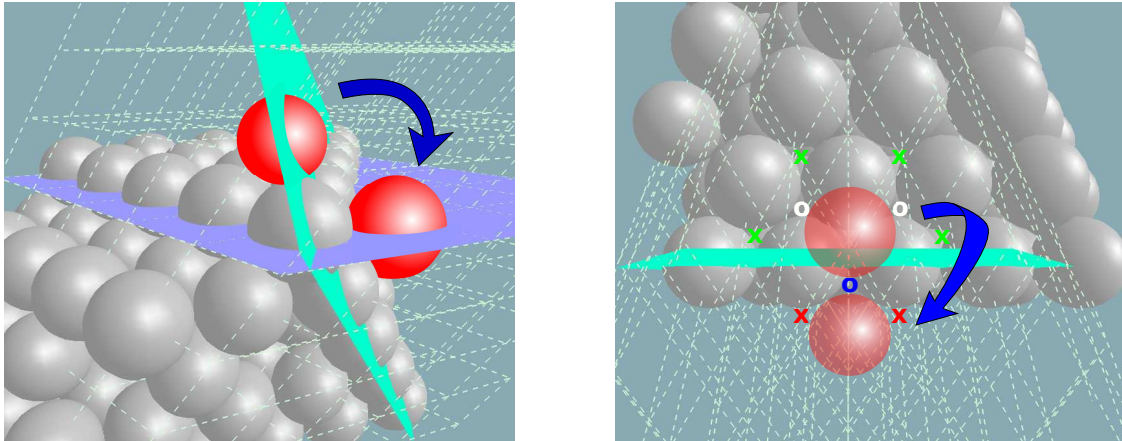


Abbildung 3.4: schematische Darstellung eines Atoms, welches von einem Bindungsplatz der violetten auf die angrenzende türkisfarbene $\{111\}$ -Facette wechseln soll; dieses ist in unserem Modell nicht möglich, da der direkte Weg über einen nicht vorhandenen hcp-Platz (blaues “o”) führt und die mit einem rotem “x” markierten fcc-Plätze nur einen besetzten Nachbarplatz haben.

Die 6 nächsten Nachbargitterplätze des Atoms am Startplatz in der $\{111\}$ -Schicht *über* der violetten Lage sind mit einem "x" bezeichnet. Die mit "o" markierten übrigen Tetraederlücken sind entsprechend die in unserem Modell nicht implementierten hcp-Bindungsplätze, zeigen also die Atompositionen in der Schicht direkt unter der Facette. Wie die Abbildung verdeutlicht, kann der Weg auf die türkisfarbene Facette aber nur über das blaue "o" erfolgen. Der Umweg über einen der roten fcc-Plätze ist verboten, da an diesen jeweils nur *ein* Nachbaratom existiert.

Bei der zweiten Variante, einem Übergang von einer $\{111\}$ - auf eine $\{100\}$ -Facette, besteht dieses Problem jedoch nicht, wie die Abbildungen 3.5 zeigen. Hier liegen die regulären fcc-Bindungsplätze nicht direkt an der Kante (vgl. Abb.3.4), sondern über den Lücken der "zweiten Reihe", d.h. genau dort, wo im Fall des Übergangs zu einer anderen $\{111\}$ -Facette die virtuellen hcp-Plätze sind. In diesem Fall kann das diffundierende Atom beiden blau eingezeichneten Wegen folgen, da die fcc-Zwischenplätze auf diesen Wegen jeweils zwei nächste Nachbarn haben und in unserem Modell als "bedingt stabil" erlaubt sind.

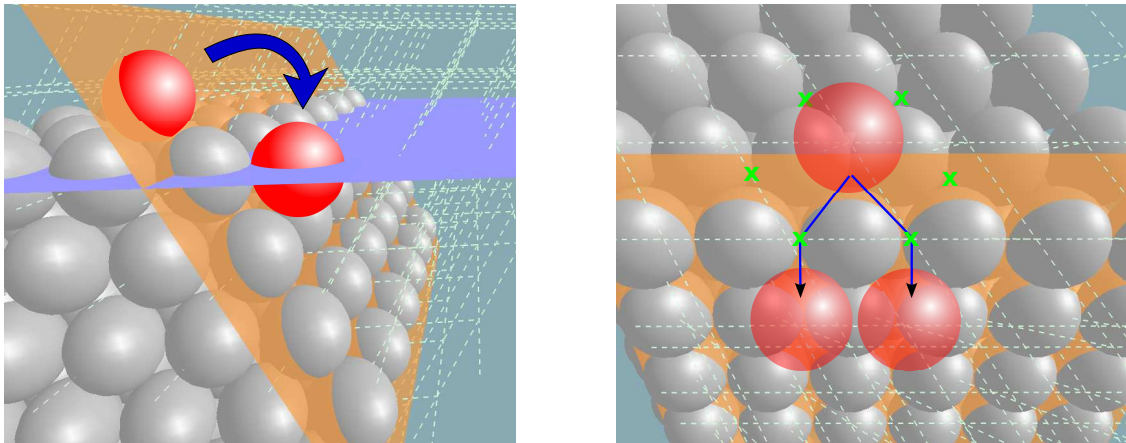


Abbildung 3.5: Bei dem Übergang von einer $[111]$ - auf eine $[100]$ -Facette (orange) sind die beiden blau dargestellten Wege bei unseren Simulationen möglich, da das Atom an den mit den grünen "x" gekennzeichneten Kanten-Gitterplätzen jeweils zwei Nachbarn hat. Diese bedingt stabilen Zwischenplätze sind nächste Nachbarn sowohl des Start- als auch des Zielplatzes.

Beim Übergang zwischen zwei aneinandergrenzenden $\{100\}$ -Facetten existiert das beschriebene Problem ebenfalls nicht, da dort aufgrund der jeweiligen "ABAB..."-Schichtfolge an den Kanten ebenfalls gemeinsame "Lücken" existieren, die für das diffundierende Atom die Koordinationszahl 2 besitzen. Die in (3.5) formulierte Absenkung der Aktivierungsenergie für genau diese Prozesse sorgt also dafür, dass das Verbot der Übergänge zwischen $\{111\}$ -Facetten durch eine Verstärkung der anderen Facettenwechsel kompensiert wird. Ebenso wird dadurch noch ein Sonderfall begünstigt, welcher den sonst unmöglichen Facettenwechsel doch möglich macht, nämlich wenn sich an der Kante der Ziel-Facette bereits ein Atom an der richtigen Stelle befindet. Dann haben auch die Bindungsplätze mit dem roten "x" (Abb.3.4) die Koordinationszahl 2.

Zum Abschluss dieses Themas sei noch bemerkt, dass ich aus später dargelegten Gründen so hohe Simulationstemperaturen wähle, dass die Partikeloberflächen rau sind und daher die hier beschriebenen Umstände kaum eine Rolle spielen. Bei der Untersuchung der Verschmelzungsphase der Partikel in Abschnitt 6.1.2 tauchen jedoch Indizien auf, welche vermuten lassen, dass die hcp-Bindungsplätze im Bereich der Korngrenze einen großen Einfluss auf das Sinterverhalten haben könnten.

3.3.3 Berechnung der Raten

Die entscheidende charakteristische Größe eines speziellen Prozesses beim kinetischen Monte-Carlo Verfahren ist seine Rate q . Diese wird hier, wie bei thermisch aktivierten Prozessen üblich, nach dem Arrhenius-Gesetz

$$q = \nu_0 \exp(-\beta E_a) \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.6)$$

aus der absoluten Temperatur T und der Aktivierungsenergie E_a berechnet. k_B ist die Boltzmannkonstante, und ν_0 ist ein als *Versuchsfrequenz* bezeichnete Konstante. Diese empirische Größe, die genau genommen von der Atomsorte, dem konkreten Hüpfprozess und auch von der Temperatur abhängt, definiert für die betreffenden Atome eine allgemeine Zeitskala, auf welcher die Diffusionsprozesse stattfinden und wird im Folgenden auf einen üblichen Wert von $\nu_0 = 10^{13} \text{s}^{-1}$ festgelegt [83]. Dieses ist wegen $E_a \geq 0$ auch gleichzeitig die größtmögliche Rate. Eine genauere Betrachtung des Wertes von ν_0 erfolgt in Kapitel 3.7.2.

Es soll nun noch einmal zusammengefasst werden, welche Bedingungen erfüllt sein müssen, damit ein spezieller Hüpfprozess innerhalb des Gitters erlaubt wird, und wie seine Rate berechnet wird. “Spezieller“ Hop bedeutet hier, dass das Atom und seine Sprungrichtung bereits feststehen.

1. Das Atom ist an der Oberfläche des Clusters, d.h. es hat mindestens einen freien Nachbarplatz.
2. Der Zielgitterplatz ist nicht besetzt.
3. Es gibt keine starken Kollisionen mit Atomen des anderen Clusters.
4. Die Zielposition ist nicht instabil, d.h.
 - (a) Zielplatz *stabil*: drei oder mehr besetzte nächste Nachbarplätze
 $\Rightarrow E_a = E_{S,0} - E_{b,i}$, oder
 - (b) Zielplatz *bedingt stabil*: genau zwei nächste Nachbaratome
 $\Rightarrow E_a = (E_{b,f} - E_{b,i}) \cdot f_{cs}$.
5. Berechne Rate $q = \nu_0 \exp(-\beta E_a)$, und trage Prozess in Ratenliste ein.

Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass im Fall (b) eines bedingt stabilen Hops der *endgültige* Zielplatz des Sprunges an dieser Stelle noch nicht feststeht. Erst wenn ein Prozess dieser Art tatsächlich ausgewählt wird, fällt die Entscheidung über den endgültigen Zielplatz wie oben beschrieben. Dieses Vorgehen ist deswegen möglich, da ein Grundprinzip der KMC-Methode darin besteht, dass die Prozess- bzw. Ratenlisten *jederzeit aktuell* sind.

Zu Punkt (3) ist zu bemerken, dass in einer speziellen Abwandlung des Simulationsverfahrens, bei welcher die beiden Gitter in einer bestimmten Fehlorientierung festgehalten werden (siehe Kapitel 4), ein Überlappen zweier Atome an der Korn- grenze um bis zu 10% erlaubt wird. Auch wenn diese Situation wegen der i.a. sehr hohen Aktivierungsenergie selten eintritt, so kann ein Atom durch den Hop an eine solche Position seine Energie dennoch herabsetzen, wenn die höhere Koordination am Zielplatz die Überlapp-Energie (vgl. erneut Abb. 3.3) überkompensiert. Tatsächlich hat sich gezeigt, dass ein generelles Überlapp-Verbot in manchen Fällen zu einer sichtbar poröseren Grenzschicht führt. Beim Hybrid-Verfahren wird ein Überlappen dagegen immer verhindert, da dabei derart große Kräfte entstehen können, dass beide Partikel für immer auseinandergetrieben werden. Außerdem haben die Partikel ja sowieso die Freiheit, sich gegeneinander zu bewegen und *dadurch* die Koordination der Grenzschicht zu verbessern.

Wie in einem MC-Schritt aus der Vielzahl der möglichen Prozesse einer ausgewählt wird und wie die ständige Aktualität der Ratenlisten erreicht wird, erklärt das Kapitel 3.6. Das folgende Kapitel beschäftigt sich nun mit der zweiten Gruppe von Elementarprozessen, den Hops zwischen den beiden getrennten Gittern unseres Systems.

3.4 Hüpfprozesse zwischen den Gittern

Mit “externem“ Hop - sei im Folgenden das Überwechseln eines Atoms von einem Cluster auf den anderen, d.h. das Wechseln des Gitters, bezeichnet. Grundsätzlich werden diese Hüpfvorgänge genauso wie die internen Hops als Einzelprozesse mittels kinetischer Monte-Carlo Simulation modelliert. Entsprechend existiert zu jeder Zeit für jeden möglichen externen Prozess eine Rate, die seine Wahrscheinlichkeit repräsentiert. Diese wird natürlich wie alle anderen Raten bisher auch nach dem Arrhenius-Gesetz (3.6) aus einer Energiebarriere bzw. einer Aktivierungsenergie E_a^{ext} berechnet.

Die Bestimmung von möglichen externen Hops und deren Aktivierungsenergien ist verständlicherweise komplizierter als im Fall eines einzigen, kohärenten Gitters. Vor allem müssen dabei die in Frage kommenden Zielgitterplätze immer wieder neu ermittelt werden, da eine *eindeutige* Nachbarschaft wie im regelmäßigen Gitter nicht mehr existiert. Es gilt ebenso zu berücksichtigen, dass die reale Entfernung, die ein Atom bei der Hüpfbewegung zurücklegt, nicht mehr eine Längeneinheit beträgt.

Zunächst einmal muss festgelegt werden, in welchem räumlichen Umfeld des Wechselkandidaten nach möglichen Zielplätzen gesucht werden soll. Unter der Vorgabe, dass die externen Hops nicht wesentlich weitere Strecken überwinden sollen als ihre internen Pendanten, ist folgende Vorschrift entstanden: Derjenige Gitterplatz des Zielgitters, der dem aktuellen Ort des Hüpfkandidaten am nächsten liegt, ist der erste Ziel-Kandidat. Die technische Realisierung dessen beinhaltet eine Koordinatentransformation vom Startgitter zu Laborkoordinaten, eine weitere von Laborkoordinaten zu denen des Zielgitters und zuletzt die Abbildung dieser internen Koordinate auf den nächstgelegenen regulären Gitterplatz. Alle 12 nächsten und 6 übernächsten Nachbarn dieses Gitterplatzes sind ebenso Ziel-Kandidaten, so dass es für jeden Gitterwechsel eines Atoms $1 + 12 + 6 = 19$ mögliche Zielrichtungen zu untersuchen gilt.

Genauso wie bei den gitterinternen Hops gibt es auch hier noch eine Reihe weiterer Kriterien dafür, dass ein bestimmter Hüpfvorgang erlaubt, d.h. in die Prozessliste aufgenommen wird. Sind Hop-Atom und Zielplatz ausgesucht, muss im Einzelnen noch folgendes erfüllt sein:

1. Das Atom ist an der Oberfläche des Clusters (es hat mindestens einen freien Nachbarplatz).
2. Start- und Zielgitterplatz sind mindestens 0.4LE voneinander entfernt.
3. Der Zielgitterplatz ist nicht besetzt.
4. Die Zielposition ist stabil, d.h.
 - (a) es gibt drei oder mehr besetzte nächste Nachbarplätze, oder
 - (b) es gibt genau zwei Nachbaratome und der Beitrag des *Startclusters* zur Bindungsenergie an diesem Platz beträgt mindestens E_b^1 (Achtung: Hüpfkandidat selbst darf nicht mitberücksichtigt werden!).

5. Es gibt keine starken Kollisionen mit Atomen des Ausgangs-Clusters.

Erklärungsbedürftig ist lediglich der Punkt (2): Wie später noch deutlich wird, sinkt die Aktivierungsenergie annähernd quadratisch mit sinkendem Hüpfabstand. Da die Raten dann exponentiell ansteigen, würde das Erlauben kleinerer Hüpfweiten dazu führen, dass Atome lange Zeit zwischen beiden Gittern hin- und heroszillieren, bevor ein anderer Prozess ausgewählt wird. Damit würde viel Rechenzeit mit Prozessen verschwendet werden, welche am Zustand des Systems gar nichts ändern.

Zu Punkt (4) ist noch zu sagen, dass hier – im Gegensatz zum Vorgehen innerhalb der Gitter – nur stabile Zielpositionen erlaubt werden. Erst nachdem all diese Kriterien in der o.g. Reihenfolge überprüft worden sind, wird die Aktivierungsenergie für diesen speziellen Prozess berechnet. Wie dieses geschieht, wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

Zunächst möchte ich jedoch noch etwas genauer auf das immerwährende Problem der Rechenzeit eingehen. Die soeben beschriebene Überprüfung von möglichen externen Prozessen ist nämlich eine der zeitkritischsten Operationen des gesamten Simulationsalgorithmus, da sie mit Abstand am häufigsten aufgerufen wird. Das ist wie folgt einzusehen: Im Gegensatz zu den clusterinternen Prozessen müssen *alle* externen Hop-Raten nach *jeder* Starrkörperdynamik-Integration neu berechnet werden, da diese die relative Lage der beiden Gitter verändert. Dieses verändert die Auswahl an möglichen Zielplätzen und auch die energetischen Lagen von Start- und Zielplatz. Verschiedene Ansätze zum *selektiven* Update einzelner Raten haben gezeigt, dass es im Mittel einer ganzen Simulation doch am effizientesten ist, die Liste externer Prozesse immer komplett neu zu erstellen. Das bedeutet nun für eine typische Konfiguration aus Ausgangspartikeln der Radien $R = 13$:

$$2 * 13\,000 \text{ Atome} * 19 \text{ Richtungen} = 494\,000 \text{ Aufrufe/Simulationsschritt}$$

Es galt also, die fünf Einzelschritte von oben möglichst geschickt zu programmieren und die Kriterien in einer Reihenfolge zu prüfen, die möglichst viel Rechenzeit spart. Punkt (1) ist aus zweierlei Gründen eindeutig zuerst auszuführen: Er ist sehr schnell überprüfbar, da jedes Atom jederzeit seine direkten Nachbarn kennt. Außerdem werden hier bereits (bei zwei sphärischen Partikeln) mindestens 60% aller Kombinationen abgelehnt, da sich dieses Kriterium auf den Hüpfkandidaten bezieht. Kriterium (2) ist ebenfalls schnell zu testen, kann aber nur beim nächstgelegenen der 13 Zielplätze eine frühe Ablehnung erwirken. Von den übrigen drei Kriterien, die sich alle auf nur die Zielplätze beziehen, benötigt Punkt (3) wieder am wenigsten Rechenzeit. Allerdings ist er auch sehr oft erfüllt. Genau anders verhält es sich mit Kriterium (4): Die Überprüfung der Stabilität ist aufwendig, sortiert aber alle Plätze aus, die nicht an den anderen Cluster angrenzen, was zu 70-90% der Fall ist. Erst ab Punkt (4b) findet eine zeitintensive Berechnung von Lennard-Jones-Energien statt, welche dann auch für Kriterium (5) und für die Aktivierungsenergien selbst benötigt werden.

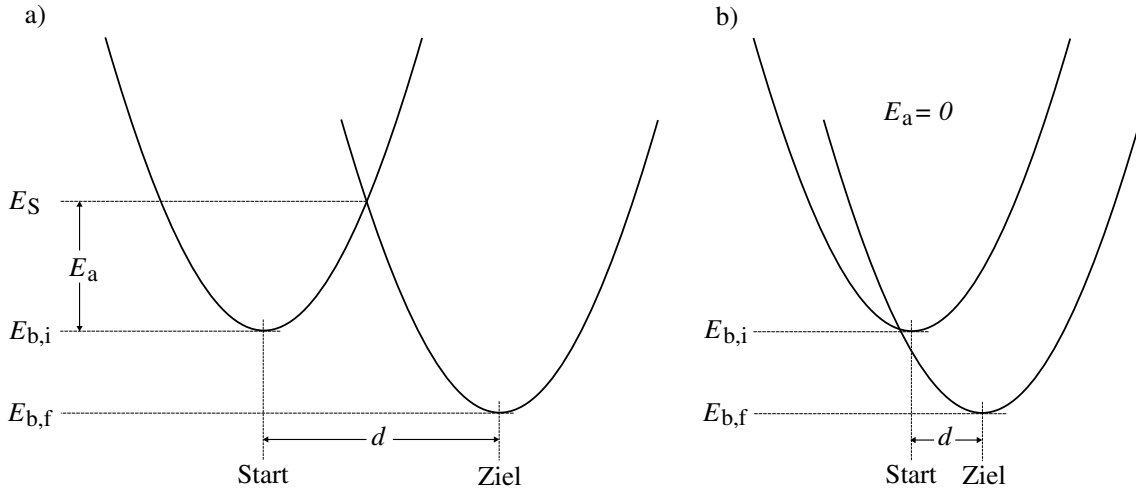


Abbildung 3.6: Energielandschaft für externe Hops nach dem parabolischen Ansatz, welcher einen quadratischen Anstieg der Bindungsenergie bei Auslenkung eines Atoms von seinem regulären Gitterplatz annimmt; für einen hinreichend großen Abstand d zwischen Start- und Zielplatz (a) ist die Sattelpunktenergie durch den Parabelschnittpunkt festgelegt, im Fall (b) liegt der Schnittpunkt aber außerhalb des Bereichs zwischen Start- und Zielplatz, und deswegen wird hier $E_a = 0$ angenommen.

3.4.1 Parabelansatz und Sattelpunktenergien

Genauso wie bei den (bedingt stabilen) Prozessen innerhalb der Gitter werden die Raten der externen Prozesse hauptsächlich von den Bindungsenergien am Startplatz $E_{b,i}$ und am Zielplatz $E_{b,f}$ bestimmt. Diese setzen sich auch weiterhin aus jeweils einem Bond-Counting-Beitrag des eigenen und einem Lennard-Jones-Beitrag des anderen Gitters zusammen (siehe Gleichung (3.2) aus Abschnitt 3.3.2). Zusätzlich muss jetzt aber noch berücksichtigt werden, dass der räumliche Abstand der beiden Gitterplätze nicht mehr genau 1 LE beträgt, sondern zwischen 0.4 LE und ca. 1.9 LE variiert.

Der hierbei verwendete “parabolische Ansatz“ geht davon aus, dass die Bindungsenergie eines Atoms quadratisch ansteigt, wenn es um die Länge x von seinem nominellen Gitterplatz (Bindungsenergie $E_{b,nom}$) ausgelenkt wird,

$$E_b(x) = E_{b,nom} + \kappa x^2 .$$

Diese einfachste Form eines lokalen Minimums soll als Näherung für beide Bindungsplätze ($E_{b,nom} = E_{b,i/f}$) gleichermaßen gelten. Das Modellpotential verläuft also isotrop in alle Bewegungsrichtungen, was bestimmt nicht immer den realen Verhältnissen entspricht. Der Dehnungsfaktor κ ist ein weiterer Modellparameter und wird im späteren Verlauf gezielt ermittelt. In der Energielandschaft zwischen Start- und Zielplatz werden die beiden Parabeln im Hüpfabstand d entsprechend ihrer energetischen Lage angeordnet (Abbildung 3.6).

Die Sattelpunktenergie E_S ergibt sich nun prinzipiell aus dem Schnittpunkt der

beiden Parabeln, und die Aktivierungsenergie beträgt wieder

$$E_a^{\text{ext}} = E_S(E_{b,i}, E_{b,f}, d) - E_{b,i}.$$

Dieses gilt aber, wie die Abbildung 3.6 zeigt, nur dann, wenn d so groß ist, dass sich die Parabeln zwischen den beiden Gitterplätzen schneiden (a) und nicht außerhalb dieses Bereichs (b). Für den hier gezeigten Fall $E_{b,i} \geq E_{b,f}$ soll bei (b) $E_a = 0$ gelten, so wie es auch bei den bedingt stabilen internen Hops geregelt ist. Im anderen Fall $E_{b,i} < E_{b,f}$ beträgt die kleinste Aktivierungsenergie $E_{b,f} - E_{b,i}$. Insgesamt sind also drei Fälle zu unterscheiden, und nach der analytischen Berechnung des Schnittpunktes ergibt sich für die Aktivierungsenergie eines externen Prozesses

$$E_a^{\text{ext}}(\Delta E, d) = \begin{cases} 0 & , d \leq \sqrt{|\Delta E|/\kappa} \wedge \Delta E \leq 0 \\ \Delta E & , d \leq \sqrt{|\Delta E|/\kappa} \wedge \Delta E > 0 \\ \kappa \left(\frac{d}{2} + \frac{\Delta E}{2\kappa d} \right)^2 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (3.7)$$

wobei zur Abkürzung $\Delta E = E_{b,f} - E_{b,i}$ definiert wurde. Hierbei ist noch zu beachten, dass gemäß des Ausdrucks (3.7) die Aktivierungsenergie *nicht* einfach quadratisch mit dem Abstand d ansteigt, und ebenso wenig geht κ nur linear ein. Die hier abgeleitete Vorschrift ist also nicht mit dem parabolischen Ansatz für das Bindungspotential zu verwechseln.

3.4.2 Bestimmung des Parameters κ

Um den eben vorgestellten Ansatz für die Aktivierungsenergien bei Hüpfprozessen zwischen den beiden Gittern zu vervollständigen, muss noch der bisher nur formal eingeführte Parabelfaktor κ festgelegt werden. Hierbei besteht natürlich erneut die Schwierigkeit, dass unser Modell so weit von der Realität abstrahiert ist, dass auch hierfür keine experimentellen Daten zu finden sein werden. Zwei vernünftige Kriterien sind jedoch:

- a) Externe und interne *Raten* sollen in einem ähnlichen Intervall liegen.
- b) Beide Ansätze sollen sich nicht widersprechen.

Aus (a) folgt wegen des exponentiellen Zusammenhangs insbesondere, dass die *Aktivierungsenergien* in einem vergleichbaren Intervall liegen. Wäre dem nicht so, dann würde der Algorithmus entweder fast nur externe oder fast nur interne Prozesse auswählen. Unter (b) ist zu verstehen, dass — zumindest für die häufigsten Prozesse — bei gegebenem $E_{b,i}$ und $E_{b,f}$ die externe Aktivierungsenergie dann mit der internen übereinstimmen sollte, wenn $d = 1$ gilt.

Zur ersten Abschätzung des Parameters κ betrachten wir daher den nicht seltenen Fall des Hops eines Atoms zwischen benachbarten Bindungsplätzen auf einer glatten {100}-Oberfläche. Da für diesen Prozess $E_{b,f} = E_{b,i} \simeq -0.96$ eV und $d = 1$ gelten, vereinfacht sich der Ausdruck (3.7) erheblich, und der Vergleich mit der Vorschrift (3.4) für stabile interne Prozesse ergibt:

$$E_a^{\text{ext}}(0; 1) = \frac{\kappa}{4} \stackrel{!}{=} E_{S,0} - (-0.96 \text{ eV}) = 0.36 \text{ eV} \quad \Leftrightarrow \quad \kappa = 1.44 \text{ eV}$$

Erste Testsimulationen zeigten dann schnell, dass dieses κ zu viele externe Hops erzeugt, so dass die Systeme bei einer gewissen Halsbreite quasi “einfroren“, da so gut wie keine internen Hops mehr ausgeführt wurden. Eine langsame Anhebung von κ schwächte diesen Effekt zwar zunehmend ab, doch gleichzeitig wurde das Intervall der externen Raten deutlich zu breit. Mit dem gegebenen Ansatz ist anscheinend schon die Bedingung (a) nicht erfüllbar. Daher führen wir noch eine zusätzliche Anhebung $E_0^{ext} > 0$ aller externer Aktivierungsenergien ein, so dass sich (3.7) erweitert zu:

$$E_a^{ext}(\Delta E, d) = \begin{cases} E_0^{ext} & , d \leq \sqrt{|\Delta E|/\kappa} \wedge \Delta E \leq 0 \\ E_0^{ext} + \Delta E & , d \leq \sqrt{|\Delta E|/\kappa} \wedge \Delta E > 0 \\ E_0^{ext} + \kappa \left(\frac{d}{2} + \frac{\Delta E}{2\kappa d} \right)^2 & , \text{sonst} \end{cases} \quad (3.8)$$

Nach diesem neuen Ausdruck hat allein der Parameter κ Einfluss auf die Breite des Spektrums der Aktivierungsenergien, während E_0^{ext} und κ dessen Lage bestimmen. Daher sollte zuerst der Dehnungsfaktor κ festgelegt werden.

Um die Wirkung der konkreten Parameterwahl genauer einsehen zu können ist das Simulationsprogramm mit einer Histogramm-Funktion ausgestattet worden, welche zu regelmäßigen Zeitpunkten die internen sowie die externen Aktivierungsenergien der aktuellen Prozessliste getrennt in 300 Teilintervalle von $[0; 2.5 \text{ eV}]$ einsortiert. Die Gesamtzählraten $N^{int}(E_{a,i})$ und $N^{ext}(E_{a,i})$ in den Energie-Bins um $E_{a,i}$ wurden dabei über jeweils 1000 Stichproben pro Simulation aufsummiert.

Diese Zählung ist mit einem ersten festen $E_0^{ext} = 0.15 \text{ eV}$ für verschiedene Werte von κ an mehreren Sintervorgängen zweier Kugeln mit den Radien $R = 13$ bei $T = 950 \text{ K}$ durchgeführt worden. Als Ausgangskonfiguration wurden jeweils fest orientierte Partikel mit $\Sigma = 1, \Sigma = 3, \Sigma = 5$ und $\Sigma = 7$ verwendet (zur Erklärung siehe Kapitel 5.3.1). Hier zeigte sich zunächst als erster Erfolg, dass kein “Einfrieren“ mehr zu beobachten war, d.h. alle Simulationen strebten bis zum Ende weiter einem sphärischen Partikel zu. Das Verhältnis von externen zu internen Hops variierte bei den Simulationen vor allem mit der Orientierung der Partikel und lag in etwa zwischen $1 : 100$ (bei $\Sigma = 1$) und $2 : 1$ (bei $\Sigma = 7$).

Die Abbildung 3.7 (links) zeigt die beiden Histogramme der internen und der externen Aktivierungsenergien exemplarisch bei einer $\Sigma = 7$ -Orientierung und dem am Ende zum “Sieger“ erklärten $\kappa = 1.5$. Um in dieser Gegenüberstellung die Verteilung der externen Energien besser erkennen zu können, sind die internen Zählraten um den Faktor 10 verkleinert worden. Daran zeigt sich deutlich, in welchem Verhältnis die Gesamtzahl von externen zu internen Prozessen in der Ratenliste steht. Aus dem Vergleich der entsprechenden Auftragungen für alle untersuchten Parameterwerte und Orientierungen der Partikel ist dasjenige $\kappa = 1.5$ für am besten erachtet worden, bei welchem die Breite der internen und externen Verteilungen aller Simulationen am besten übereinstimmten.

An dieser Stelle ist nun besonders zu beachten, dass wir uns eigentlich *nicht* für die häufigsten Aktivierungsenergien in der Prozessliste, sondern für die Aktivierungsenergien der am häufigsten *ausgeführten* Prozesse interessieren. Da die Wahrscheinlichkeit eines Prozesses aber mit steigender Aktivierungsenergie E_a nach dem

Arrhenius-Gesetz (3.6) exponentiell sinkt, ist es vernünftig, alle Zählraten mit dem Boltzmannfaktor zu wichten. Dementsprechend ist im rechten Teil der Abbildung 3.7 die Größe $N(E_a)e^{-\beta E_a}$ mit $\beta = 1/k_B T$ über E_a aufgetragen. Daraus wird ersichtlich, dass die Dynamik des Systems maßgeblich von Prozessen getragen wird, welche Aktivierungsenergien im Bereich zwischen 0 und ≈ 0.8 eV haben. Diese gehen aber in der ungewichteten Auftragung unter der Dominanz der großen Maxima bei höheren E_a unter. In der gewichteten Auftragung kehrt sich damit für das gezeigte System auch die relative Bedeutung von externen zu internen Prozessen um, und das erklärt das weiter oben erwähnte ungewöhnlich hohe Verhältnis von 2 : 1.

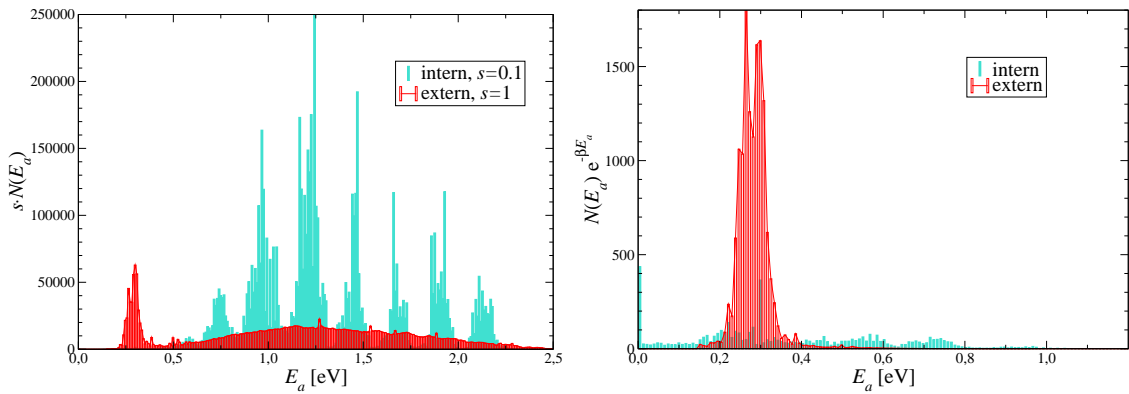


Abbildung 3.7: Histogramme der Aktivierungsenergien für interne und externe Hops, jeweils aufsummiert über eine komplette Simulation bis zur Kugelform bei einer $\Sigma=7$ -Korngrenze; der Radius der Primärpartikel betrug $R = 13$, die Temperatur $T = 950$ K und die externen Modellparameter waren als $E_0^{ext} = 0.15$ eV und $\kappa = 1.5$ eV gewählt. Links sind die internen Zählraten zur besseren Vergleichbarkeit um den Faktor 10 verkleinert worden, und in der rechten Abbildung sind alle Zählungen mit dem Boltzmannfaktor $e^{-\beta E_a}$ gewichtet, um die Häufigkeit der entsprechenden Prozesse zu sehen.

3.4.3 Optimierung des Parameters E_0^{ext}

Eine erneute erste Abschätzung der bisher nur “geratenen“ Energieanhebung E_0^{ext} anhand des Hüpfprozesses zum nächsten Nachbarplatz auf einer ebenen Oberfläche führt jetzt zu keinem sinnvollen Ergebnis mehr, da die Bedingung

$$E_a^{ext}(0; 1) = E_0^{ext} + \frac{1.5}{4} \stackrel{!}{=} 0.36 \text{ eV}$$

die negative Lösung $E_0^{ext} = -0.015$ eV hat.

Als nächstes soll untersucht werden, ob der neu eingeführte Parameter E_0^{ext} uns auch noch dazu befähigt, die anfangs als (b) bezeichnete Bedingung der annähernden Gleichheit von internen und externen Raten mit $d = 1$ bei häufigen Prozessen zu gewährleisten. Wie jedoch schon die Abbildung 3.7 zeigt, gibt es bei jeder Simulation mehrere verschiedene Prozesse mit herausragender Häufigkeit.

Außerdem ist die Form der Häufigkeitsverteilung auch bei kohärenten Gittern ($\Sigma = 1$) für interne und externe Prozesse sehr verschieden, so dass es aussichtslos

ist, eine grundsätzliche Deckungsgleichheit von Maxima erzielen zu wollen. An dieser Stelle müssen wir also die Forderung revidieren und kehren zu deren allgemeineren Formulierung als “Widerspruchsfreiheit“ zurück. Diese fassen wir nun pragmatischer auf und verlangen, dass die folgenden zwei Simulationsverfahren ein möglichst identisches Ergebnis liefern sollen:

- I) Versintern zweier Kugeln auf verschiedenen Gittern, die jedoch völlig deckungsgleich sind ($\Sigma = 1$ und keine Verschiebung)
- II) Versintern zweier Kugeln auf *einem* Gitter (nur interne Prozesse)

In den Simulationen des Typs (I) ist also seit Beginn noch eine rein “imaginäre“ Korngrenze dadurch gegeben, dass sich die Atome zur Hälfte auf dem einen bzw. auf dem anderen Gitter befinden, obwohl das von außen betrachtet keinen Unterschied macht. Ein Gitterwechsel eines einzelnen Atoms im Inneren des Systems ist natürlich aufgrund der Kompaktheit der Ausgangspartikel und der Regeln für die Wahl möglicher Zielpunkte kaum zu erwarten. Im Prinzip besteht aber die Möglichkeit einer stetigen Verformung bzw. des (von dem Außenrand des Halses angestifteten) “Wanderns“ der Gittergrenze durch das System, und auch beides wird mehr oder weniger stark beobachtet werden (Abschnitt 6.1.3).

Genauer wünschen wir uns nun die gleiche zeitliche Entwicklung der Systeme, und die Messung dieser “Entwicklung“ erfolgt hier anhand des Gyrationradius (siehe Kapitel 3.7.3). Drei Testsimulationen mit $E_0^{ext} = 0.1$ eV, 0.2 eV und 0.3 eV zeigten keine signifikante Auswirkung der Parameterwahl (Abbildung 3.8 links), wobei die Kurve für $E_0^{ext} = 0.2$ eV der Referenzkurve etwas näher kommt. Das Verhältnis von externen zu internen Hops betrug $\approx 1 : 230$ bei $E_0^{ext} = 0.2$ eV und $\approx 1 : 760$ bei $E_0^{ext} = 0.3$ eV.

Grundsätzlich kann dieser Untersuchung entnommen werden, dass das charakteristische Verhalten des Referenzsystems (II) in dem Zwei-Gitter-Modell zufriedenstellend wiedergegeben wird. Eine Deckungsgleichheit der Kurven ist schon aus folgendem Grund nicht zu erwarten: Die Ausgangskonfiguration dieser Simulationsreihe ist nicht geometrisch exakt konstruiert worden, sondern bereits das Ergebnis einer vorausgegangenen Hybrid-Simulation, bei welcher erst die Partikeldynamik zur *annähernd* kohärenten Ausrichtung beider Gitter geführt hat. Eine etwaige kleine Abweichung der exakten Positionen der Gitterplätze ist in den Simulationen des Typs (I) dauerhaft erhalten geblieben (Erklärungen siehe Kapitel 4). Aus diesem Grund ist die direkte Gegenüberstellung des Verlaufes des Gyrationradius bei (I) und (II) mit 14 anderen Ausgangskonfigurationen wiederholt worden, wobei jetzt $E_0^{ext} = 0.2$ eV festgehalten worden ist. Dabei zeigte sich dann im Mittel eine sehr gute Übereinstimmung beider Verfahren.

Wir können also auch unsere Forderung (b) als hinreichend erfüllt ansehen und haben trotzdem noch eine (zumindest kleine) Wahlfreiheit für E_0^{ext} . Diese wollen wir noch dazu nutzen, die Simulationseigenschaften weiter zu verbessern und wenden uns noch einmal den Systemen zu, an denen wir auch schon den Parameter κ abgeglichen haben. Hier waren die Konfigurationen mit der Korngrenze vom Typ $\Sigma = 7$ als noch

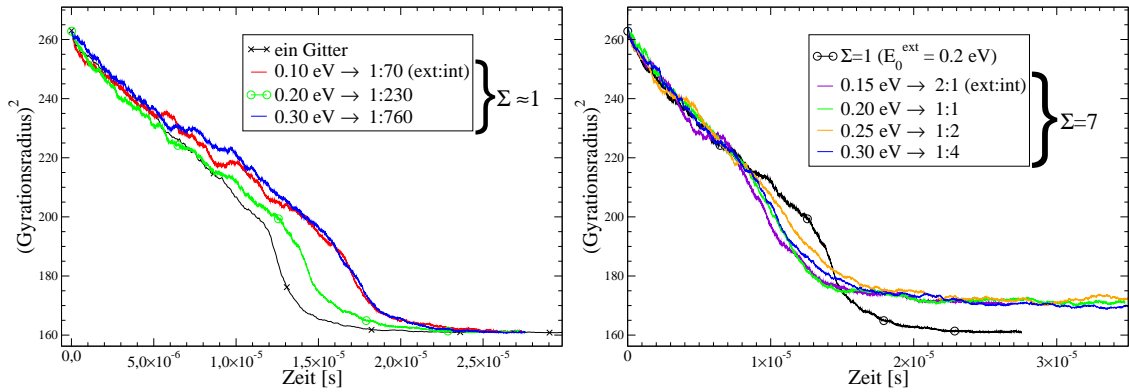


Abbildung 3.8: zeitliche Entwicklung des Gyrationradius für zwei sinternde Kugeln mit Radius $R = 13$ in Abhängigkeit der Wahl des Parameters E_0^{ext} ; links ist der Fall einer (näherungsweise) kohärenten Überdeckung der beiden Gitter gezeigt, wobei die mit Kreuzen markierte Kurve das Referenzsystem mit tatsächlich nur einem Gitter darstellt. Rechts ist der Fall einer $\Sigma=7$ -Orientierung abgebildet, wobei zum Vergleich als “ $\Sigma=1$..“ noch die grüne Kurve der linken Abbildung eingefügt wurde.

etwas problematisch aufgefallen, was auch durch das ungewöhnlich hohe Verhältnis von 2 : 1 externen zu internen Prozessen zum Ausdruck gekommen ist. Dieses ist natürlich lediglich das Endergebnis der gesamten Simulation, denn zu Beginn gibt es nur einen sehr dünnen Hals und somit sehr wenig externe Prozesse. Zum Ende hin zeigte sich dann aber zunehmend der alte Effekt immer häufigerer Gitterwechsel.

E_0^{ext} sollte demnach noch vergrößert werden. Dabei legen wir uns aber auf eine Obergrenze von 0.3 eV fest, um nicht die κ -Kalibrierung wieder in Frage stellen zu müssen. Außerdem ist die Veträglichkeit in diesem Bereich für ein $\Sigma=1$ -System ja bereits nachgeprüft worden. Es sind daher noch einmal Simulationen des $\Sigma=7$ -Systems unter Variation von E_0^{ext} zwischen 0.15 eV und 0.3 eV durchgeführt worden (Abbildung 3.8 rechts). Auch dort ist keine signifikante Abhängigkeit des Kurvenverlaufs von dem Wert des Parameters zu erkennen, wohl aber eine Änderung des in der Legende angegebenen Hop-Verhältnisses *extern* : *intern*. Der direkte Vergleich der Kurven mit einer Kurve für $\Sigma=1$ zeigt hingegen charakteristische Unterschiede, welche in Kapitel 6 noch genau untersucht werden.

Hier ziehen wir jetzt das Fazit, dass der Parameter E_0^{ext} in zwei sehr unterschiedlichen Typen der Gitterausrichtung innerhalb des als sinnvoll erachteten Wertebereichs [0.15 eV, 0.3 eV] *keine* signifikante Auswirkung auf die Simulationsergebnisse hat. Dass ein Wert von mindestens 0.15 eV notwendig ist, hatte die κ -Kalibrierung deutlich gezeigt. Wir legen schließlich $E_0^{ext} = 0.2$ eV als endgültigen Wert fest, da dieser an einem $\Sigma=1$ -System die beste und auch bei 14 weiteren Systemen eine gute Konsistenz mit dem Modell der internen Diffusionsprozesse ergeben hat.

3.5 Starrkörperdynamik der Cluster

Dieses Kapitel beschäftigt sich nun mit der entscheidenden Erweiterung des Simulationsmodells, welche die Untersuchung einer Korngrenze zwischen zwei Partikeln ermöglicht: Die Dynamik der Cluster. Da hierbei – im Gegensatz zu diskreten Hops zwischen den Gitterplätzen – kontinuierliche Bewegungen im Raum beschrieben werden, kann die verwendete Simulationstechnik auch als *Starrkörperdynamik* bzw. *Rigid Body Dynamics* (RBD) bezeichnet werden.

Bereits in den vorangegangenen Kapiteln ist deutlich gemacht worden, dass unser Modellsystem aus zwei völlig unabhängigen, unendlich ausgedehnten Translationsgittern besteht, die sich gegenseitig durchdringen. Diese beiden Gitter sind identisch, es sind beides fcc-Gitter mit derselben Gitterkonstanten. Allerdings ist die Lage beider Gitter im Raum beliebig und zeitlich veränderlich. Alle Atome auf einem Gitter bilden zusammen ein Partikel bzw. Cluster. Die globale Bewegung der Cluster im Raum wird nun durch die Bewegung der entsprechenden Gitter modelliert.

Für die Momente der Simulation, in denen die RBD-Integration durchgeführt wird, nehmen wir unsere Cluster als starre Körper an, die jeweils 3 Freiheitsgrade der Translation und der Rotation besitzen. Letzere bedürfen grundsätzlich schon einer besonderen Beachtung, und aufgrund der Tatsache, dass die Partikel im späteren Verlauf einer Simulation meistens stark *unsymmetrisch* werden, berücksichtigen wir auch die zeitliche Entwicklung des Trägheitstensor der Körper in konsequenter Weise. Der Erfahrung nach ist auch gerade die numerische Behandlung von Rotationsbewegungen stark von einer “Drift“ durch Rechenungenauigkeiten betroffen. Aus diesen Gründen ist es sehr wichtig, eine gute Wahl für die numerische Repräsentation der Eigenschaft “Drehung“ zu finden, und die gängigen Modelle dazu werden im Folgenden vorgestellt.

3.5.1 Mathematische Beschreibung räumlicher Drehungen

Es viele Möglichkeiten, eine Drehung im Raum mathematisch darzustellen [84]. Alle Ansätze gehen von der Vorstellung aus, dass der betrachtete (starre) Körper fest mit einem eigenen kartesischen Koordinatensystem verbunden ist. Alle Größen in diesem *Körpersystem* \mathbf{K}' werden im Folgenden mit gestrichenen Symbolen (z. B. Ort \underline{r}') bezeichnet. Die Beschreibung der Kinematik des starren Körpers wird außerdem deutlich vereinfacht, wenn sein Schwerpunkt im Ursprung von \mathbf{K}' liegt.

Die Orientierung des starren Körpers in unserem raumfesten (ebenfalls kartesischen) Laborsystem \mathbf{K} wird nun durch eine Koordinatentransformation von Ortsvektoren aus \mathbf{K}' nach \mathbf{K} beschrieben. Auch hierbei wird der Einfachheit halber zunächst angenommen, dass die Ursprünge beider Systeme zusammenfallen.

Drehmatrizen

Eine wichtige Klasse von Verknüpfungen zwischen zwei Vektoren ist die lineare Transformation

$$\underline{r} = \underline{\underline{A}} \underline{r}', \quad (3.9)$$

wobei in unserem Fall der dreidimensionalen Ortsvektoren \underline{r} bzw. \underline{r}' die allgemeine Linearität durch die 3×3 -Matrix

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (3.10)$$

mit den reellen Matrixelementen a_{ij} gegeben ist. Da wir die Transformation auf die Koordinaten des Vektors im körperfesten System \mathbf{K}' anwenden (in dieser Sichtweise bleibt der Ortsvektor an sich unverändert) beschreibt die Matrix $\underline{\underline{A}}$ eine Eigenschaft des starren Körpers.

Wir wissen nun aber, dass die Rotation zwischen den beiden Koordinatensystemen lediglich 3 Freiheitsgrade besitzt, und deswegen können die 9 Elemente a_{ij} nicht alle voneinander unabhängig sein. Vielmehr müssen die Matrixelemente gewissen Zwangsbedingungen unterliegen, welche sicherstellen, dass unsere Transformation die Norm erhält, d.h. stets $|\underline{r}| = |\underline{r}'|$ gilt. Dieses ist äquivalent zu der Forderung, dass beide Koordinatensysteme orthonormal sind. Mit $\underline{r} = (r_1, r_2, r_3)$ bzw. $\underline{r}' = (r'_1, r'_2, r'_3)$ lautet unsere Transformation (3.9)

$$r_i = a_{ij} r'_j, \quad i = 1, 2, 3, \quad (3.11)$$

wobei hier, sowie auch im Folgenden, die Einsteinsche Summenkonvention vorausgesetzt, d.h. grundsätzlich über mehrfach auftretende Indizes (hier $j = 1, 2, 3$) summiert wird. Somit lässt sich unsere Forderung an das Betragsquadrat von \underline{r} wie folgt schreiben:

$$r_i r_i = a_{ij} a_{ik} r'_j r'_k \stackrel{!}{=} r'_i r'_i. \quad (3.12)$$

Diese Bedingung ist offensichtlich genau dann erfüllt, wenn

$$a_{ij} a_{ik} = \begin{cases} 1 & \text{für } j = k \\ 0 & \text{für } j \neq k \end{cases},$$

was sich mit dem Kronecker-Symbol kurz als

$$a_{ij} a_{ik} = \delta_{jk}, \quad j, k = 1, 2, 3 \quad (3.13)$$

schreiben lässt. Diese 6 (!) Gleichungen sind unsere Orthogonalitätsbedingung, und diese reduzieren die Anzahl an Freiheitsgraden wie gefordert auf $9 - 6 = 3$.

Schließlich nennen wir eine Matrix $\underline{\underline{A}}$, die die Bedingung (3.13) erfüllt eine *Drehmatrix* oder *Rotationsmatrix*, und die entsprechende *orthogonale Transformation* (3.9) eine *Drehung* bzw. *Rotation*.

Sollen zwei Drehungen $\underline{\underline{A}}_1$ und $\underline{\underline{A}}_2$ nacheinander ausgeführt werden, ergibt sich

$$\underline{r} = \underline{\underline{A}}_2 \underline{r}' = \underline{\underline{A}}_2 \underline{\underline{A}}_1 \underline{r}'',$$

was sich formal wieder als eine einzige Rotation

$$\underline{r} = \underline{\underline{A}} \underline{r}''$$

mit der Produktmatrix

$$\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{A}}_2 \underline{\underline{A}}_1$$

ausdrücken lässt, da diese als Produkt zweier orthogonaler Matrizen ebenfalls orthogonal ist. Zu beachten ist hierbei, dass die Multiplikation von Matrizen *nicht* kommutativ ist, d.h.

$$\underline{\underline{A}}_2 \underline{\underline{A}}_1 \neq \underline{\underline{A}}_1 \underline{\underline{A}}_2, \quad (3.14)$$

was bedeutet, dass die Reihenfolge zweier nacheinander ausgeführter Drehungen eine Rolle spielt. Die Assoziativität der Multiplikation ist bei Matrizen jedoch gegeben, so dass gilt:

$$(\underline{\underline{A}}_1 \underline{\underline{A}}_2) \underline{\underline{A}}_3 = \underline{\underline{A}}_1 (\underline{\underline{A}}_2 \underline{\underline{A}}_3). \quad (3.15)$$

Die Umkehrung der Transformation (3.9), also diejenige, welche Koordinaten vom Laborsystem zurück in das Körpersystem überführt, lautet

$$\underline{r}' = \underline{\underline{A}}^{-1} \underline{r}. \quad (3.16)$$

Hierbei ist $\underline{\underline{A}}^{-1}$ die zu $\underline{\underline{A}}$ inverse Matrix, welche über

$$\underline{\underline{A}} \underline{\underline{A}}^{-1} = \underline{\underline{A}}^{-1} \underline{\underline{A}} = \underline{\underline{1}} \quad (3.17)$$

definiert ist, wobei auf der rechten Seite die Einheitsmatrix steht. Von rechen-technischem Interesse ist dabei noch die Tatsache, dass für *orthogonale* Matrizen die inverse Matrix gleich der *transponierten* Matrix ist,

$$\underline{\underline{A}}^{-1} = \underline{\underline{A}}^T, \quad (3.18)$$

welche aus $\underline{\underline{A}}$ einfach durch Vertauschen von Zeilen und Spalten zu erhalten ist.

Rotation von Tensoren

Wir haben im vorausgegangenen Abschnitt besprochen, wie man prinzipiell mit Hilfe einer Rotationsmatrix $\underline{\underline{A}}$ und ihrer Transponierten die Koordinaten eines Vektors zwischen zwei gegeneinander gedrehten Bezugssystemen transformieren kann. Im streng mathematischen Sinn bleibt dabei der Vektor selbst, der ja eine physikalische Größe beschreibt und daher nicht von der Wahl des Bezugssystems abhängen darf, unverändert. Unser dualistisches Modell, in welchem wir die Nanopartikel derzeit als rotierende starre Körper ansehen, bringt noch eine komplexere physikalische Größe ins Spiel, das Trägheitsmoment. Die Partikel weichen im Verlauf der Simulationen aufgrund der Diffusion zwischenzeitlich deutlich von der ursprünglichen Rotationssymmetrie ab, weswegen deren Trägheitstensoren ständig aktualisiert und bei der Dynamik berücksichtigt werden. Zweifellos ist es am praktikabelsten, den Trägheitstensor $\underline{\underline{I}}'$ jedes Partikels zunächst in dessen körperfestem System zu bestimmen (siehe Abschnitt 3.5.4). Die globale Partikeldynamik aufgrund der äußeren Kräfte zwischen ihnen erfordert dann jedoch eine Transformation der Tensoren in das Laborsystem.

Dazu fassen wir den Tensor zunächst als einen Operator auf, der auf einen Vektor im körperfesten System wirkt und einen neuen Vektor erzeugt. Lassen wir den Trägheitstensor z.B. auf die momentane Winkelgeschwindigkeit des Partikels wirken, so erhalten wir den Drehimpuls

$$\underline{L}' = \underline{I}' \underline{\omega}', \quad (3.19)$$

wohlgemerkt alle Größen gemessen im körperfesten System \mathbf{K}' . Wenn wir die Komponenten des Drehimpulses nun mit der Drehmatrix \underline{A} in das Laborsystem transformieren, wird daraus

$$\underline{A} \underline{L}' = \underline{A} \underline{I}' \underline{\omega}', \quad (3.20)$$

wo wir auf der rechten Seite zwischen Trägheitstensor und Winkelgeschwindigkeit als identische Abbildung noch die Einheitsmatrix, für welche nach (3.17) und (3.18) auch $\underline{1} = \underline{A}^T \underline{A}$ gilt, einfügen:

$$\underline{A} \underline{L}' = \underline{A} \underline{I}' \underline{A}^T \underline{A} \underline{\omega}'. \quad (3.21)$$

Jetzt erinnern wir uns an die Assoziativität (3.15) der Matrixmultiplikation und interpretieren den Ausdruck (3.21) als Anwendung des Operators

$$\underline{I} = \underline{A} \underline{I}' \underline{A}^T \quad (3.22)$$

auf die Labor-Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega} = \underline{A} \underline{\omega}'$ unseres Partikels, um schließlich den Drehimpuls $\underline{L} = \underline{A} \underline{L}'$ gemessen im Laborsystem zu erhalten, also

$$\underline{L} = \underline{I} \underline{\omega}. \quad (3.23)$$

Damit ist (3.22) die gesuchte Transformation der Darstellung eines Tensors zweiter Stufe zwischen zwei gegeneinander gedrehten Bezugssystemen.

Die numerische Repräsentation einer Rotation mittels einer Drehmatrix hat für die Koordinatentransformation zwischen verschiedenen Bezugssystemen den enormen Vorteil, dass als Rechenoperationen nur Multiplikationen und Additionen auftreten, welche in modernen Computern höchst effizient implementiert sind [85]. Aus diesem Grund verwende ich diese auch an den entsprechenden Stellen im Simulationsprogramm (siehe Abschnitt 3.5.2). Es gibt aber auch einen gravierenden Nachteil: Wegen der kontinuierlichen Bewegungen, die die simulierten Partikel vollführen, sind die Drehmatrizen zeitabhängig, d.h. $\underline{A} = \underline{A}(t)$ und daher $a_{ij} = a_{ij}(t)$. Die unvermeidbare numerische Drift bei der Integration der noch aufzustellenden Bewegungsgleichungen für die Partikel würde sich in jedem Zeitschritt auf alle 9 Matrixelemente auswirken. Viele Simulationen haben gezeigt [86], dass selbst bei sehr stabilen Integrationsverfahren wie dem *Velocity-Verlet*-Algorithmus, Drehmatrizen mit der Zeit ihre Orthogonalität verlieren und damit keine korrekte Koordinatentransformation mehr erlauben.

Eulersche Winkel

Der große Nachteil der orthogonalen Rotationsmatrix zur Beschreibung der Orientierung eines rotierenden Körpers lässt sich im Sinne der Lagrangeschen Formulierung der Mechanik wie folgt ausdrücken: Die Orientierung im Raum kann gemäß der drei Rotationsfreiheitsgrade durch genau drei generalisierte Koordinaten dargestellt werden, so dass die Rotationsmatrix mit ihren 9 Elementen 6 redundante „Koordinaten“ besitzt. Eine weitere, bisher unerwähnte, Einschränkung an eine Drehmatrix besteht darin, dass orthogonale Matrizen grundsätzlich die Determinanten (Eigenwerte) $+1$ und -1 annehmen können, was im zweiten Fall jedoch keine physikalische Drehung beschreibt, da die Transformation mit $\det \underline{\underline{A}} = -1$ immer zusätzlich eine *Inversion* der Koordinatenachsen beinhaltet.

Aus der großen Zahl an Möglichkeiten, drei generalisierte Parameter der Rotation zu wählen, sind die *Eulerschen Winkel* die gebräuchlichsten. Diese beschreiben die relative Orientierung eines Systems gegenüber eines anderen mittels drei nacheinander auszuführenden Rotationen um die Drehwinkel ϕ , θ und ψ . Natürlich müssen zur Gewährleistung der Eindeutigkeit der Beschreibung einerseits die jeweiligen Drehachsen und wegen der Nicht-Kommutativität der Rotation auch die Reihenfolge der Einzeldrehungen festgelegt werden. In Wissenschaft und Technik sind drei verschiedene Konventionen besonders geläufig, von denen ich exemplarisch die in der Molekül- und Festkörperphysik etablierte sog. *x-Konvention* vorstelle.

Zuerst erfolgt eine Drehung des Ausgangssystems xyz um den Winkel ϕ im Rechtssinn um die z -Achse, wodurch das erste „intermediäre“ Achsensystem $\xi\eta z$ entsteht. Im zweiten Schritt werden die Achsen η und z um den Winkel θ um die ξ -Achse rotiert, woraus als zweites intermediäres System die Achsen $\xi\eta'z'$ resultieren. Die letzte Drehung erfolgt mit dem Winkel ψ um die z' -Achse, wodurch ξ in x' und η' in y' überführt werden. Die resultierenden Achsen $x'y'z'$ bilden schließlich unser transformiertes Koordinatensystem \mathbf{K}' .

Für die Koordinatentransformation zwischen den beiden Bezugssystemen sind wir weiterhin auf eine Rotationsmatrix angewiesen, deren Matrixelemente jetzt aber nur noch von den drei Eulerschen Winkeln abhängen. Die gesuchte Matrix gewinnen wir nach den Überlegungen des vorausgegangenen Abschnitts aus dem Produkt

$$\underline{\underline{A}} = \underline{\underline{B}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{D}},$$

wobei sich die oben beschriebenen Einzeldrehungen nach einfachen geometrischen Betrachtungen (z.B. nachzulesen in [84]) wie folgt darstellen:

$$\underline{\underline{D}} = \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi & 0 \\ -\sin \phi & \cos \phi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{C}} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos \theta & \sin \theta \\ 0 & -\sin \theta & \cos \theta \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{B}} = \begin{pmatrix} \cos \psi & \sin \psi & 0 \\ -\sin \psi & \cos \psi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}.$$

Die Produktmatrix ist somit

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (3.24)$$

Die Drehmatrix erfüllt in dieser generalisierten Parametrisierung unser Ziel der Verträglichkeit mit der Lagrange-Mechanik, da sie keine Redundanz mehr aufweist. Auf

der anderen Seite ist die Festlegung der Einzeldrehachsen völlig willkürlich, und es gibt keine “natürliche” Verknüpfung zwischen den Parametern, die eine einfache Verkettung von Rotationen ausdrückt. Auch kann eine als “Gimbal Lock” bezeichnete Singularität entstehen, wenn θ Null wird. Dann ist nämlich die letzte Drehachse $z' = z$ gleich der ersten und ein Freiheitsgrad der Drehung verlorengegangen. Und nicht zuletzt ist die numerische Auswertung der Matrix (3.24) aufgrund des intensiven Gebrauchs trigonometrischer Funktionen für unsere Simulationen viel zu aufwendig.

Wir werden daher eine dritte Variante zur Darstellung der räumlichen Orientierung der Partikel verwenden, welche im übernächsten Abschnitt dieses Kapitels eingeführt wird. Für dessen Verständnis ist jedoch zunächst noch das im Folgenden vorgestellte Theorem besonders wichtig.

Das Eulersche Theorem

Ein im Jahre 1752 von Leonhard Euler aufgestelltes Theorem lautet:

Die allgemeine Bewegung eines starren Körpers, von dem ein Punkt festgehalten wird, ist eine Drehung um eine Achse.

Da sich alle Punkte des Körpers, die *nicht* auf der Drehachse liegen, mitdrehen, muss insbesondere auch der festgehaltene Punkt auf dieser Achse liegen. Wenn wir — wie schon weiter oben vereinbart — den als Schwerpunkt des Körpers identifizierten Fixpunkt in den Koordinatenursprung legen, kann die Orientierung der Drehachse z.B. mittels zweier Polwinkel θ und ϕ und der Drehwinkel durch ψ angegeben werden, so dass das Tripel (ϕ, θ, ψ) eine weitere, nicht-redundante Parametrisierung der allgemeinen Rotation darstellt. Diese hat gegenüber den Eulerschen Winkeln schon den Vorteil, dass z.B. eine doppelte Ausführung einer bestimmten Drehung einfach durch Verwendung des Parameters 2ψ dargestellt werden kann. Die verbliebene Beliebigkeit bei der Festlegung der Polwinkel lässt sich dadurch umgehen, dass die Richtung der Drehachse durch den Vektor $\underline{u} = (u_1, u_2, u_3)$ angegeben wird. Die Redundanz in dieser Darstellung mit den vier als *Euler-Parameter* bezeichneten Koordinaten (u_1, u_2, u_3, ψ) liegt darin begründet, dass der Betrag von \underline{u} keine Bedeutung hat.

In dieser Parametrisierung lautet die Darstellung der Rotationsmatrix nach [87]

$$\underline{\underline{A}}(\underline{u}, \psi) = \underline{\underline{1}} + \underline{u} \sin \psi + \underline{u} \underline{u} (1 - \cos \psi)$$

mit der schiefsymmetrischen 3×3 – Matrix

$$\underline{u} = \begin{pmatrix} 0 & -u_3 & u_2 \\ u_3 & 0 & -u_1 \\ -u_2 & u_1 & 0 \end{pmatrix},$$

wobei hier jetzt wichtig ist, dass $|\underline{u}| = 1$ gilt.

Quaternionen

Im Jahr 1843 entwickelte Sir William Rowan Hamilton die Idee der Quaternionen als Verallgemeinerung der komplexen Zahlen, wobei er forderte, dass die eine (!) Multiplikation zwischen den Elementen die drei Verknüpfungen zwischen Vektoren bzw. Matrizen “konservieren“ soll, die wir heute *Skalarprodukt*, *Kreuzprodukt* und *Determinante* nennen [88]. Wenn wir die durch Quaternionen zu beschreibende Rotation eines Vektors \underline{r} symbolisch mit $\text{Rot}(\underline{r})$ bezeichnen, lauten die Bedingungen im Einzelnen

$$\begin{aligned}\text{Rot}(\underline{r}_1) \cdot \text{Rot}(\underline{r}_2) &= \underline{r}_1 \cdot \underline{r}_2 \\ \text{Rot}(\underline{r}_1) \times \text{Rot}(\underline{r}_2) &= \text{Rot}(\underline{r}_1 \times \underline{r}_2) \\ \det(\text{Rot}(\underline{r}_1), \text{Rot}(\underline{r}_2), \text{Rot}(\underline{r}_3)) &= \det(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3)\end{aligned}\tag{3.25}$$

Diese entsprechen unseren Forderungen nach Erhaltung von Längen (3.25.1), Orthogonalität (3.25.2) und dem Verbot einer Inversion (3.25.3) aus dem ersten Abschnitt dieses Kapitels. Es ist leicht zu verifizieren, dass die Rotationsmatrizen, d.h. orthogonale Matrizen \underline{A} mit $\det(\underline{A}) = +1$, die Bedingungen (3.25) erfüllen.

Es kann weiter gezeigt werden [89], dass auch für Systeme aus genau zwei, vier und acht Komponenten eine einzige Multiplikation definiert werden kann, welche die Bedingungen (3.25) erfüllt. Da wir drei Rotationsfreiheitsgrade bei minimaler Redundanz unterbringen wollen, interessieren wir uns für die vierkomponentige Darstellung und nennen sie Quaternion.

Wir gruppieren die vier Komponenten des Quaternions \mathbf{q} in einen Skalar s und einen 3-komponentigen Vektor \underline{v} als Imaginärteil:

$$\mathbf{q} = [s, \underline{v}] = [s, v_x, v_y, v_z]\tag{3.26}$$

Die Addition definieren wir als

$$\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 = [s_1 + s_2, \underline{v}_1 + \underline{v}_2],\tag{3.27}$$

und für die gesuchte Multiplikation vereinbaren wir nach [90]

$$\mathbf{q}_1 \mathbf{q}_2 = [s_1 s_2 - \underline{v}_1 \cdot \underline{v}_2, s_1 \underline{v}_2 + s_2 \underline{v}_1 + \underline{v}_1 \times \underline{v}_2].\tag{3.28}$$

Der Zusammenhang zu komplexen Zahlen wird klar, wenn man beachtet, dass ein Quaternion auch als $s + \mathbf{i}v^x + \mathbf{j}v^y + \mathbf{k}v^z$ geschrieben werden kann, wenn für die imaginären Einheiten $\mathbf{i}^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 = \mathbf{ijk} = -1$ gilt.

Die Kodierung unserer beabsichtigten Rotation beruht auf der Darstellung mittels Drehachse \underline{u} und Drehwinkel ψ aus dem vorangegangenen Abschnitt, und das entsprechende Quaternion lautet nach [91]

$$\mathbf{q}(\underline{u}, \psi) = [\cos(\psi/2), \sin(\psi/2) \underline{u}].\tag{3.29}$$

Wir fordern noch, dass \underline{u} normiert ist und nennen wegen

$$|\mathbf{q}|^2 = s^2 + v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = 1\tag{3.30}$$

q Einheitsquaternion. Unter dieser Vereinbarung lautet das inverse Element anschaulicher Weise

$$\mathbf{q}^{-1} = [s, -\underline{v}], \quad (3.31)$$

denn $[s, \underline{v}] [s, -\underline{v}] = [1, 0]$ ist das neutrale Element der Multiplikation.

Jetzt fehlt noch die Rotationsvorschrift für einen Vektor \underline{r} . Dafür schreiben wir diesen als das Quaternion $\mathbf{r} = [0, \underline{r}]$, und dann erhalten wir den rotierten Vektor \underline{r}' in Form des Quaternions

$$\mathbf{r}' = [0, \underline{r}'] = \mathbf{q} \mathbf{r} \mathbf{q}^{-1}. \quad (3.32)$$

Hieraus folgt direkt, dass $\mathbf{r}'_1 \mathbf{r}'_2 = (\mathbf{r}_1 \mathbf{r}_2)'$, was impliziert, dass unsere ursprüngliche Forderung (3.25) nach Konservierung von Skalar- und Kreuzprodukt tatsächlich erfüllt ist. Man beachte auch die formale Äquivalenz zur Tensortransformation (3.22). Eine weitere Konsequenz aus (3.32) ist, dass die Verkettung zweier Rotationen wieder durch das Produktquaternion erreicht wird:

$$\mathbf{r}'' = \mathbf{q}_2 \mathbf{r}' \mathbf{q}_2^{-1} = \mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1 \mathbf{r} \mathbf{q}_1^{-1} \mathbf{q}_2^{-1} = (\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1) \mathbf{r} (\mathbf{q}_2 \mathbf{q}_1)^{-1}. \quad (3.33)$$

Die Quaternionen sind die ideale Wahl zur Repräsentation der Rotation, da sie nur einen redundanten Parameter besitzen, ohne Konventionen auskommen, multiplizierbar sind, keine Singularitäten aufweisen und fast ausschliesslich elementare Rechenoperationen auftreten. Die Stärke dieser Darstellung wird sich im Kapitel 3.5.5 bei der Entwicklung des Integrationsverfahrens noch bestätigen. Eine weitere Besonderheit soll aber schon hier erwähnt werden: Die unvermeidbare numerische Drift bei der Integration wird sich – wenn auch gering – ebenfalls auf die Quaternion-Parameter auswirken, wodurch sie langsam ihre Normierung verlieren. Da aber *jedes* Einheitsquaternion eine Rotation beschreibt ist es möglich, ein leicht “abgedriftetes” Quaternion einfach neu zu Normieren, womit die Drift wieder behoben ist.

Trotz der überwältigenden Vorteile wollen wir aus Zeitgründen bei der Koordinatentransformation wieder eine Drehmatrix verwenden, die sich wie folgt aus dem Quaternion $[s, x, y, z]$ ergibt:

$$\underline{\underline{A}} = \begin{pmatrix} 1 - 2y^2 - 2z^2 & 2xy - 2sz & 2xz + 2sy \\ 2xy + 2sz & 1 - 2x^2 - 2z^2 & 2yz - 2sx \\ 2xz - 2sy & 2yz + 2sx & 1 - 2x^2 - 2y^2 \end{pmatrix}. \quad (3.34)$$

Schließlich benötigen wir noch die Parametrisierung eines Quaternions nach Euler-Winkeln [92]

$$\mathbf{q}^{Euler}(\phi, \theta, \psi) = \begin{bmatrix} \cos \psi \cos \theta \cos \phi + \sin \psi \sin \theta \sin \phi, \\ \cos \psi \cos \theta \sin \phi - \sin \psi \sin \theta \cos \phi, \\ \cos \psi \sin \theta \cos \phi + \sin \psi \cos \theta \sin \phi, \\ \sin \psi \cos \theta \cos \phi - \cos \psi \sin \theta \sin \phi \end{bmatrix}. \quad (3.35)$$

3.5.2 Koordinatensysteme und -transformation

Zur Modellierung der Dynamik besitzt jeder Cluster sein eigenes Koordinatensystem, das wie in Kapitel 3.2 beschrieben, fest mit den kristallographischen Achsen des Gitters verbunden ist. Unser Laborsystem ist natürlich ebenfalls ein ortsfestes, rechtwinkliges Koordinatensystem. Zur Einbettung in dieses besitzt jeder Cluster vier Zustandsvariablen, welche seine derzeitige Lage im Raum und deren zeitliche Veränderung charakterisieren (Abbildung 3.9).

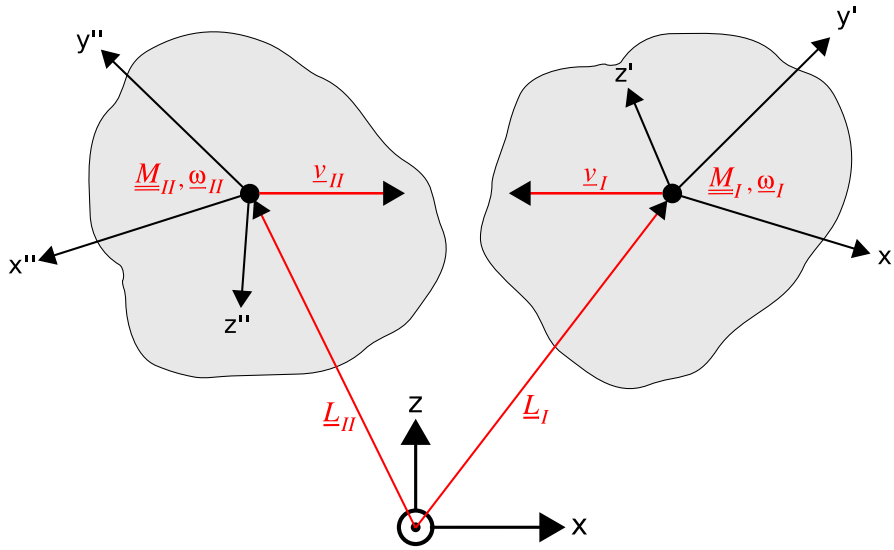


Abbildung 3.9: Einbettung der Partikel in das ungestrichene Laborsystem anhand von jeweils vier Zustandsvariablen; der Ort \underline{L} und die Drehmatrix \underline{M} definieren die Koordinatentransformation zwischen Partikel und Laborsystem, und die Schwerpunktschwindigkeit \underline{v} und die Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega}$ charakterisieren den dynamischen Zustand eines Partikels.

Im Einzelnen beschreibt der Vektor $\underline{L}_i(t)$ die Position des Ursprungs vom Koordinatensystem des Clusters i . Dazu ist folgendes zu bemerken: Dieser Nullpunkt fällt i.a. *nicht* mit dem Schwerpunkt $\underline{C}_i(t)$ des Partikels zusammen. Dieses gilt zwar näherungsweise für den Beginn jeder Simulation, da die Mittelpunkte der kugelförmigen Partikel in die jeweiligen Koordinatenursprünge gelegt werden. Durch die Diffusion der Atome wird sich der Schwerpunkt mit der Zeit dann jedoch gegenüber dem Koordinatenursprung verschieben.

Die zweite Zustandsvariable eines Clusters ist die momentane Translationsgeschwindigkeit $\underline{v}_i(t)$. Der Wahl unserer Zustandsvariablen liegt das zentrale mechanische Prinzip der völligen Trennbarkeit der allgemeinen Bewegung eines starren Körpers in einen Translations- und einen Rotationsanteil zugrunde. Dabei rotiert der Körper nach den Überlegungen aus Kapitel 3.5.1 um eine Achse, die durch den Schwerpunkt verläuft. Somit bleibt die Position des Schwerpunktes durch die Rotation unverändert, weswegen $\underline{v}_i(t)$ die Schwerpunktschwindigkeit des Partikels

sein muss:

$$\underline{v}_i(t) = \frac{d}{dt} \underline{C}_i(t) \quad (3.36)$$

Um die Konsistenz der Beschreibung zu wahren, wird es für unsere Simulationen also von großer Wichtigkeit sein, jederzeit die Lage der Schwerpunkte $\underline{C}'_i(t)$ beider Cluster in ihrem körperfesten Bezugssystem zu kennen.

Die anderen beiden Zustandsvariablen beziehen sich auf die Rotationsfreiheitsgrade der Partikel, wobei wir die derzeitige Orientierung gemäß Kapitel (3.5.1) durch die Drehmatrix $\underline{M}_i(t)$ beschreiben. Dies ist allerdings nur bei der Koordinatentransformation der Fall, bei der Integration der Bewegungsgleichungen verwenden wir stattdessen Quaternionen. Die dynamische Variable der Rotation ist die Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega}_i(t)$, welche *nicht* einfach die zeitliche Ableitung der Drehmatrix ist. Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen läßt sich nach [84] am elegantesten ausdrücken, wenn man aus den Komponenten $(\omega_x, \omega_y, \omega_z)$ der Winkelgeschwindigkeit die schiefsymmetrische Matrix

$$\underline{\underline{\omega}}^* = \begin{pmatrix} 0 & -\omega_z & \omega_y \\ \omega_z & 0 & -\omega_x \\ -\omega_y & \omega_x & 0 \end{pmatrix} \quad (3.37)$$

konstruiert. Damit gilt dann

$$\frac{d}{dt} \underline{\underline{M}}(t) = \underline{\underline{\omega}}^*(t) \underline{\underline{M}}(t). \quad (3.38)$$

Mit den hier definierten Zustandsvariablen lautet die Transformation der Koordinaten eines Ortsvektors \underline{R}' (z.B. ein Atom) im Cluster (I) in das Laborsystem nach (3.9) und Abbildung 3.10

$$\underline{R}(t) = \underline{\underline{M}}_I(t) \underline{R}'(t) + \underline{L}_I(t). \quad (3.39)$$

Die Rücktransformation von Labor- oder “Weltkoordinaten“ zu internen Gitterkoordinaten lautet entsprechend

$$\underline{R}'(t) = \underline{\underline{M}}_I^T(t) \left(\underline{R}(t) - \underline{L}_I(t) \right). \quad (3.40)$$

3.5.3 Kräfte und Drehmomente

Die Ursache für die Bewegung der sonst im feldfreien leeren Raum isolierten Partikel sind deren interatomare Kräfte. Diese ergeben sich, genauso wie die Bindungsenergien (Kapitel 3.3) aus der Lennard-Jones-Wechselwirkung, hier aber jeweils zwischen einem Atom aus Cluster (I) und einem aus Cluster (II). Der Betrag der Kraft durch das Atom i auf das Atom j ist die erste Ableitung der Lennard-Jones-Energie (3.1) nach dem Abstand, und die Richtung ist durch den Verbindungsvektor $\underline{R} = \underline{R}_i - \underline{R}_j$ zwischen beiden Atomen gegeben (Abb. 3.11):

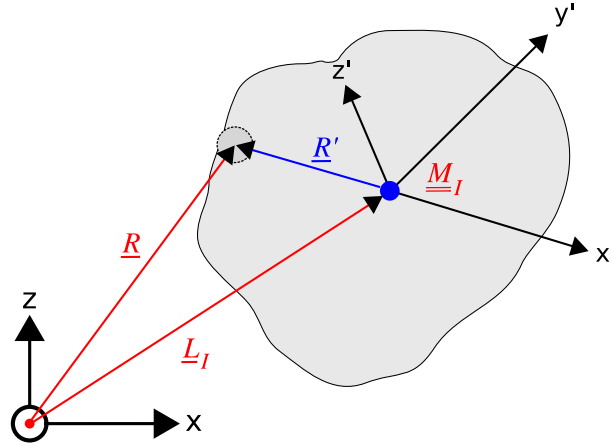


Abbildung 3.10: zur Transformation von Ortskoordinaten zwischen dem körperfesten System (blau, gestrichen) und dem Laborsystem (rot)

$$\begin{aligned}
 \underline{F}_{ji}^{LJ} &= \left(\frac{d}{dR} E_b^{LJ}(R) \right) \bigg|_{\|\underline{R}_i - \underline{R}_j\|} \cdot \frac{\underline{R}_i - \underline{R}_j}{\|\underline{R}_i - \underline{R}_j\|} \\
 &= -24\epsilon \left(\frac{2\sigma^{12}}{\|\underline{R}_i - \underline{R}_j\|^{13}} - \frac{\sigma^6}{\|\underline{R}_i - \underline{R}_j\|^7} \right) \cdot \frac{\underline{R}_i - \underline{R}_j}{\|\underline{R}_i - \underline{R}_j\|} \quad (3.41)
 \end{aligned}$$

Hierbei müssen alle Ortsvektoren in Laborkoordinaten vorliegen. Die Zeitabhängigkeit der Vektoren schreibe ich im Weiteren zur besseren Lesbarkeit zunächst nicht mehr aus. Der Ausdruck (3.41) erfüllt natürlich das Newton'sche Axiom *Actio* = *Reactio*, d.h. $\underline{F}_{ji}^{LJ} = -\underline{F}_{ij}^{LJ}$. Diese Tatsache nutzt auch der verwendete Simulationsalgorithmus, welcher die Kräfte zwischen allen Atompaaren jeweils nur einmal berechnet.

Genaugenommen übt *jedes* Atom eines Partikels auf *jedes* Atom des anderen Partikels eine derartige Kraft aus. Mit der gleichen Begründung, die wir schon bei der Berechnung der Bindungsenergien benutzt haben, nämlich dass sich das Lennard-Jones-Potential ab einem Abstand $R > 2 LE$ kaum noch ändert (siehe Abbildung auf Seite 34), ist es auch hier gerechtfertigt, die Wechselwirkung zwischen weiter entfernten Atomen zu vernachlässigen.

Die gesamte Kraft auf das Atom j berechnet sich wieder als Summe über die einzelnen Paar-Kräfte:

$$\underline{F}_j = \sum_{\substack{i \\ \|\underline{R}_i - \underline{R}_j\| \leq 2}} \underline{F}_{ji}^{LJ}. \quad (3.42)$$

Diese Kraft leistet nun einerseits einen Beitrag zur Gesamtkraft des Clusters (I) auf den Cluster (II) (und umgekehrt), aber auch einen Beitrag zum **Drehmoment**. Wie die Abbildung 3.11 zeigt, ist dabei noch eine Besonderheit zu beachten: Der Ortsvektor \underline{R}_j des Punktes, an dem die Kraft angreift, wird – wie alle anderen Vektoren hier bisher auch – im Laborsystem gemessen. Der Partikel wird jedoch

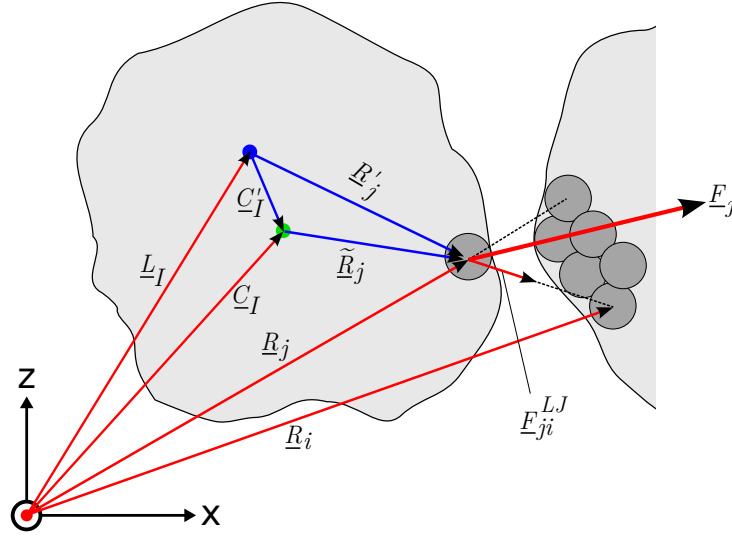


Abbildung 3.11: Bestimmung der Gesamtkraft \underline{F}_j auf ein Atom \underline{R}_j des Clusters (I) durch Atome \underline{R}_i des Clusters (II) mittels Aufsummieren der Lennard-Jones-Paarkräfte \underline{F}_{ji}^{LJ} ; bei der Berechnung des durch \underline{F}_j bewirkten Drehmomentes ist zu beachten, dass der Schwerpunkt (grün) des Partikels (I) nicht im Koordinatenursprung, sondern (gemessen in Körperkoordinaten) am Ort \underline{C}'_I liegt. Erneut deuten blaue Pfeile Körper- und rote Pfeile Laborkoordinaten an.

um seinen *Schwerpunkt* (grün gezeichnet) rotieren, welcher im körperfesten System nach 3.71 (Kapitel 3.7) wie folgt definiert ist:

$$\underline{C}' = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \underline{R}'_k, \quad (3.43)$$

wobei N die Anzahl der (gleichartigen) Atome des Partikels und \underline{R}'_k der Ortsvektor des Atoms k sind. Der richtige Vektor, der den “Hebelarm” des Drehmomentes beschreibt, ist offenbar $\underline{\tilde{R}}_j = \underline{R}'_j - \underline{C}'_I$. In diesem Ausdruck ist der Hebelarm $\underline{\tilde{R}}_j$ im Körpersystem gemessen, was in der Abbildung 3.11 durch die blaue Färbung dargestellt ist. Da sich das nicht mit der Angabe der Kraft \underline{F}_j im Laborsystem verträgt, muss $\underline{\tilde{R}}_j$ noch entsprechend der Orientierung des Partikels rotiert werden. Diese reine Rotation darf dabei nicht mit der Bezugssystem-Transformation (3.39) der Ortsvektoren verwechselt werden.

Der korrekte Ausdruck für den Beitrag zum Drehmoment (hier auf den Cluster (I)) lautet somit

$$\underline{T}_j = (\underline{\underline{M}}_I \underline{\tilde{R}}_j) \times \underline{F}_j = \left(\underline{\underline{M}}_I (\underline{R}'_j - \underline{C}'_I) \right) \times \underline{F}_j. \quad (3.44)$$

Die Gesamtkraft und das Gesamtdrehmoment auf einen Partikel berechnen sich schließlich einfach aus der Summe über die Beiträge aller Atome j des Partikels

$$\underline{F} = \sum_j \underline{F}_j, \quad \underline{T} = \sum_j \underline{T}_j. \quad (3.45)$$

Diese beiden Größen sind jeweils für beide Partikel (“I“ bzw. “II“) zu bestimmen, wobei bei den Kräften immer noch das 3. Newton’sche Axiom $\underline{F}_I = -\underline{F}_{II}$ gilt. Das wird wiederum vom Simulationsalgorithmus genutzt, d.h. die Kraft wird tatsächlich nur einmal berechnet. Diese oder eine ähnlich praktische Beziehung existiert für die beiden Drehmomente \underline{T}_I und \underline{T}_{II} leider nicht, so dass sie beide einzeln berechnet werden müssen.

Was die Behandlung der Translation angeht, so muss noch ein Zusammenhang zwischen der dynamischen Variablen $\underline{v}(t)$ und seinem statischen Pendant $\underline{L}(t)$ hergestellt werden, so wie er in Gleichung (3.38) auch für die Rotation existiert. Der Abbildung 3.11 entnimmt man

$$\underline{L}(t) = \underline{C}(t) - \underline{M} \underline{C}'(t) , \quad (3.46)$$

woraus sich durch Einsetzen in (3.36) der gesuchte Zusammenhang

$$\underline{v}_i(t) = \frac{d}{dt} \left(\underline{L}_i(t) + \underline{M}_i(t) \underline{C}'_i(t) \right)$$

ergibt, wobei der Schwerpunkt in Körperkoordinaten nach (3.43) definiert ist.

Leider hängt dieser Ausdruck noch von der Zustandsvariablen $\underline{M}_i(t)$ der Rotation ab, so dass formal die Entkopplung von Rotation und Translation nicht mehr gegeben ist. Aus diesem Grund werden wir für die Integration der Bewegungsgleichungen doch den Ort $\underline{C}(t)$ als statische Zustandsvariable verwenden und nach Beendigung des Integrations schrittes $\underline{L}(t)$ daraus berechnen.

Praktisch ist dieser Umstand unerheblich, da der verwendete Integrationsalgorithmus (siehe Kapitel 3.5.5) sowieso eine iterative, selbstkonsistente Lösungsmethode verwendet, bei welcher *alle* Zustandsvariablen untereinander vermischt werden.

3.5.4 Bewegungsgleichungen für Translation und Rotation

Als wichtiger Bestandteil der Dynamik unserer Partikel werden im Folgenden deren Bewegungsgleichungen, d.h. die Beziehungen zwischen den eben aufgestellten “treibenden Kräften“ und den (dynamischen) Zustandsvariablen \underline{v} und $\underline{\omega}$ hergeleitet.

Wir gehen dazu von den entsprechenden Erhaltungsgrößen für die Translation bzw. Rotation aus:

$$\underline{p}(t) = M(t) \cdot \underline{v}(t) \quad \text{Impuls,}$$

$$\underline{L}(t) = \underline{I}(t) \cdot \underline{\omega}(t) \quad \text{Drehimpuls ,}$$

wobei der hier nur vorübergehend eingeführte Drehimpuls $\underline{L}(t)$ natürlich nichts mit den gleichnamigen Ursprungsvektoren der Gitter zu tun hat.

Ebenso darf der Skalar $M(t)$, welcher die momentane **Masse** des Partikels darstellt, nicht mit der Drehmatrix verwechselt werden. Die Gesamtmasse eines Clusters ist das Produkt aus der aktuellen Anzahl von Atomen $N(t)$ auf dem Gitter und der Masse m eines Atoms

$$M(t) = N(t) \cdot m .$$

Die Größe m ist ein Simulationsparameter, auf welchen im Kapitel 3.7 noch ausführlicher eingegangen wird. Die Anzahl der Atome auf dem Gitter nehmen wir für die Zeitdauer des RBD-Schrittes als konstant an, da währenddessen nur sehr wenige externe Hops stattgefunden haben können (siehe dazu Kapitel 3.6), so dass $M = Nm = \text{const}$ gilt.

Die Herleitung der Bewegungsgleichung für die Translation ist nun sehr einfach, da sich der starre Körper hier wie ein Massenpunkt verhält und der Newton'schen Gleichung $\frac{d}{dt}\underline{p}(t) = \underline{F}(t)$ gehorcht. Dieses Verhalten ist zwar hinlänglich bekannt aber keinesfalls trivial. Ein eleganter Beweis durch explizite Annahme interner Zwangskräfte, die keine Netto-Arbeit im starren Körper verrichten, befindet sich in [93]. Zusammen ergibt sich also

$$\frac{d}{dt}\underline{p}(t) = \frac{d}{dt}\left(M \cdot \underline{v}(t)\right) = M \cdot \frac{d}{dt}\underline{v}(t) = \underline{F}(t). \quad (3.47)$$

Die zu der Masse analoge Größe bei der Rotation ist das *Trägheitsmoment* $\underline{\underline{I}}(t)$. Hier ist die Linearität jedoch allgemeiner Natur, so dass wir es mit einem Tensor zweiter Stufe zu tun haben, dem Trägheitstensor. Dieser beschreibt die Trägheit des Körpers gegenüber Rotationen um bestimmte Achsen. In Einklang mit der Berechnung der Drehmomente und der Transformationsmatrizen müssen sich auch diese Trägheitsachsen auf unser Laborsystem beziehen. Da in die Matricelemente von $\underline{\underline{I}}(t)$ folglich die momentanen Laborkoordinaten aller Massenpunkte/Atome eingehen, ändert sich der Trägheitstensor mit der Rotation.

Um uns den massiven Gebrauch von Koordinatentransformationen zu ersparen, berechnen wir den Trägheitstensor zunächst im körperfesten System [93]

$$\underline{\underline{I}}'(t) = m \sum_{i=1}^N \left((\underline{R}_i'^T \cdot \underline{R}_i') \underline{\underline{1}} - \underline{R}_i' \underline{R}_i'^T \right), \quad (3.48)$$

wobei in der Summe links vor der Einheitsmatrix ein Skalarprodukt, rechts dagegen ein dyadisches Produkt "Spaltenvektor *mal* Zeilenvektor" steht, was eine Matrix ergibt. Die hier angegebene explizite Zeitabhängigkeit rührt nur noch daher, dass sich die Atompositionen durch die Diffusion ändern können. Wir nehmen jedoch auch hier (analog zur Masse) während der RBD-Integration $\underline{\underline{I}}' = \text{const}$ an. Diesen körperfesten Tensor transformieren wir nun mithilfe der Vorschrift (3.22) aus Kapitel 3.5.1 zu Laborkoordinaten,

$$\underline{\underline{I}}(t) = \underline{\underline{M}}(t) \underline{\underline{I}}' \underline{\underline{M}}^T(t), \quad (3.49)$$

so dass die Rotationsmatrix nur zweimal zur Anwendung kommt.

Weiter unten wird sich zeigen, dass unser Algorithmus aber den inversen Trägheitstensor benötigt. Wir wollen auch an der Rechenzeit für das Invertieren sparen, invertieren also direkt den konstanten Körper-Trägheitstensor und transformieren am Ende diesen:

$$\underline{\underline{I}}^{-1}(t) = \underline{\underline{M}}(t) (\underline{\underline{I}}')^{-1} \underline{\underline{M}}^T(t). \quad (3.50)$$

Hierbei haben wir ausgenutzt, dass für eine Drehmatrix $\underline{A}^T = \underline{A}^{-1}$ ist und noch $(\underline{A}^T)^T = \underline{A}$ gilt. Wie der Ausdruck (3.50) zeigt, hat die Umformung natürlich nichts an der Tatsache ändern können, dass das Trägheitsmoment — jetzt wegen der Transformationsmatrix — zeitabhängig ist.

Für die Herleitung der Bewegungsgleichung der Rotation benötigen wir gleich die erste Zeitableitung des Trägheitstensors in Laborkoordinaten. Aus (3.49) folgt

$$\dot{\underline{I}} = \dot{\underline{M}} \underline{I}' \underline{M}^T + \underline{M} \underline{I}' \dot{\underline{M}}^T$$

und mit $2 \times (3.38)$ und noch $2 \times (3.49)$

$$\begin{aligned} \dot{\underline{I}} &= \underline{\omega}^* \underline{M} \underline{I}' \underline{M}^T + \underline{M} \underline{I}' \left(\dot{\underline{M}} \right)^T \\ &= \underline{\omega}^* \underline{I} + \underline{M} \underline{I}' \left(\underline{\omega}^* \underline{M} \right)^T \\ &= \underline{\omega}^* \underline{I} + \underline{M} \underline{I}' \underline{M}^T \left(\underline{\omega}^* \right)^T \\ &= \underline{\omega}^* \underline{I} + \underline{I} \left(\underline{\omega}^* \right)^T. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Diese Gleichung hat die praktische Eigenschaft, dass alle Größen — genauso wie das Drehmoment — im Laborsystem gemessen werden.

Analog zur Translation entsteht die Bewegungsgleichung wieder aus der Erhaltungsgröße Drehimpuls, und auch hier gilt nach längerer Rechnung [93] der einfache makroskopische Zusammenhang

$$\frac{d}{dt} \underline{L}(t) = \frac{d}{dt} \left(\underline{I}(t) \underline{\omega}(t) \right) = \underline{T}(t).$$

Bei der Translation waren wir an dieser Stelle fertig, da auf der linken Seite nur noch die Ableitung der dynamischen Zustandsvariable stand (Gleichung 3.47). Hier müssen wir noch die Produktableitung ausführen, umstellen und (3.51) einsetzen:

$$\begin{aligned} \dot{\underline{I}} \underline{\omega} + \underline{I} \dot{\underline{\omega}} &= \underline{T} \\ \Leftrightarrow \quad \dot{\underline{\omega}} &= \underline{I}^{-1} \left[\underline{T} - \dot{\underline{I}} \underline{\omega} \right] \\ &= \underline{I}^{-1} \left[\underline{T} - \left(\underline{\omega}^* \underline{I} + \underline{I} \left(\underline{\omega}^* \right)^T \right) \underline{\omega} \right] \\ &= \underline{I}^{-1} \left[\underline{T} - \underline{\omega}^* \underline{I} \underline{\omega} - \underline{I} \left(\underline{\omega}^* \right)^T \underline{\omega} \right] \end{aligned}$$

Aus der Definition (3.37) von $\underline{\omega}^*$ ergibt sich $\left(\underline{\omega}^* \right)^T \underline{\omega} = 0$ und somit letztendlich

$$\frac{d}{dt} \underline{\omega}(t) = \underline{I}^{-1}(t) \left[\underline{T}(t) - \underline{\omega}^*(t) \underline{I}(t) \underline{\omega}(t) \right]. \quad (3.52)$$

Bemerkung 1. An dem Ausdruck (3.52) ist zu erkennen, dass sich auch ohne äußeres Drehmoment ($\underline{T}(t) = 0$) die Drehachse i.A. zeitlich ändert. Dieses gilt, solange der Ausdruck $\underline{\omega}^* \underline{I} \underline{\omega} = \underline{\omega}^* \underline{L}$, was nach [84] nichts anderes als das Kreuzprodukt

$\underline{\omega} \times \underline{L}$ ist, nicht verschwindet, d.h. solange Winkelgeschwindigkeit und Drehimpuls in verschiedene Richtungen zeigen.

Bemerkung 2. In dem Spezialfall, dass wir uns im *Hauptachsensystem* des starren Körpers befinden, ist $\underline{I} = \text{diag}(I_x, I_y, I_z)$ und damit auch $\underline{I}^{-1} = \text{diag}(1/I_x, 1/I_y, 1/I_z)$ diagonal, und (3.52) ist identisch mit den bekannten Eulerschen Gleichungen, die in jedem Standardwerk der Mechanik auftauchen.

3.5.5 Symplektische Integrationsverfahren

Unser Simulationsprogramm soll die Bewegungsgleichungen der Partikel effizient aber hinreichend exakt lösen und dabei vor allem eine gute numerische Stabilität der Erhaltungsgrößen Energie, Impuls und Drehimpuls gewährleisten.

In der Hamilton'schen Formulierung der Mechanik mit den Bewegungsgleichungen

$$\dot{\mathbf{p}} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}} \quad \text{und} \quad \dot{\mathbf{q}} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \quad (3.53)$$

für die *kanonischen Koordinaten* Ort \mathbf{q} und Impuls \mathbf{p} spiegeln sich Energie- und Impulserhaltung in der Erhaltung des Phasenraumvolumens wider, welches mittels des Dachproduktes kurz als die *symplektische* differentielle 2-Form $d\mathbf{p} \wedge d\mathbf{q}$ ausgedrückt werden kann [94]. Ein numerisches Integrationsverfahren, welches diese 2-Form und damit das Phasenraumvolumen erhält, wird entsprechend *symplektischer Integrator* genannt. Eine große Anzahl symplektischer Verfahren [95, 96, 97] basiert – wenn möglich – auf der Aufspaltung des Hamilton-Operators in einen kinetischen und einen potentiellen Energieterm

$$H(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = T(\mathbf{p}) + V(\mathbf{q}) . \quad (3.54)$$

Werden die kanonischen Koordinaten in einem Symbol $\mathbf{z} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ zusammengefasst, so lassen sich die Bewegungsgleichungen (3.53) mit Hilfe der Poisson-Klammern in der Form einer Liouville-Gleichung

$$\dot{\mathbf{z}} = \{\mathbf{z}, H(\mathbf{z})\} = D_H \mathbf{z} \quad (3.55)$$

schreiben, deren formale Lösung

$$\mathbf{z}(t) = e^{t D_H} \mathbf{z}(0) \quad (3.56)$$

lautet, wobei der *Liouville-Operator* $D_H = \{\cdot, H\}$ bei Anwendung auf \mathbf{z} die Poisson-Klammer $\{\mathbf{z}, H(\mathbf{z})\}$ erzeugt. Das Konstrukt $e^{t D_H}$ in (3.56) wird anschaulicher Weise als *Zeitentwicklungsoperator* bezeichnet.

Ist der Hamilton-Operator separabel nach (3.54), dann ist die Lösung (3.56) äquivalent zu

$$\mathbf{z}(t) = e^{t(D_T + D_V)} \mathbf{z}(0) . \quad (3.57)$$

Ein symplektischer Integrator approximiert den gesplitteten Zeitentwicklungsoperator als ein Produkt von Operatoren

$$e^{t(D_T+D_V)} = \prod_{i=1}^k e^{c_i t D_T} e^{d_i t D_V} + \mathcal{O}(t^{k+1}), \quad (3.58)$$

worin die c_i und d_i reelle Zahlen sind. Die ganze Zahl k wird als die *Ordnung* des Integrationsverfahrens bezeichnet.

Für die konkrete Implementation eines Integrators wird die Tatsache ausgenutzt, dass die Zeitentwicklungsoperatoren jeweils eine symplektische Koordinatenabbildung darstellen:

$$\begin{aligned} e^{c_i t D_T} &: \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q} + t c_i \frac{\partial T}{\partial \mathbf{p}}(\mathbf{p}) \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \\ e^{d_i t D_V} &: \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{p} \end{pmatrix} \mapsto \begin{pmatrix} \mathbf{q}' \\ \mathbf{p}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{q} \\ \mathbf{p} - t d_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{q}}(\mathbf{q}) \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.59)$$

Das Produkt der Operatoren in (3.58) verwandelt sich somit in eine Addition von Ableitungstermen bis zur Ordnung k in der Koordinatenentwicklung.

Das Euler-Verfahren

Die einfachste Form des symplektischen Integrators ist durch die Wahl

$$k = c_1 = d_1 = 1$$

gegeben, was im Fall eines separablen Hamilton-Operators mit den Bewegungsgleichungen

$$\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{f}(t, \mathbf{v}) \quad \text{und} \quad \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \mathbf{a}(t, \mathbf{x})$$

zu den folgenden Iterationsvorschriften

$$\begin{aligned} \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \mathbf{a}(t, \mathbf{x}(t)) \Delta t \\ \mathbf{x}(t + \Delta t) &= \mathbf{x}(t) + \mathbf{f}(t, \mathbf{v}(t + \Delta t)) \Delta t \end{aligned}$$

führt. Im Unterschied hierzu benutzt das “gewöhnliche“, nicht-symplektische Euler-Verfahren [98] die “Geschwindigkeit“ $\mathbf{v}(t)$ (an Stelle von $\mathbf{v}(t + \Delta t)$) bei der Auswertung der Funktion \mathbf{f} . Im Fall einer Translationsbewegung ist natürlich $\mathbf{f}(t, \mathbf{v}) = \mathbf{v}$ die echte Geschwindigkeit und $\mathbf{a}(t, \mathbf{x})$ die momentane Beschleunigung.

Beide Euler-Varianten sind “nur“ Integratoren erster Ordnung und produzieren einen für uns unakzeptablen numerischen Fehler der Größenordnung $\mathcal{O}(\Delta t)$.

Der Velocity-Verlet-Algorithmus

Das *Velocity-Verlet*-Verfahren [99] ist zuerst als Weiterentwicklung des Leapfrog-Algorithmus mit einer deutlich verbesserten numerischen Stabilität entstanden [100].

Später ist der Velocity-Verlet-Algorithmus dann wie oben beschrieben systematisch durch Aufspaltung des Liouville-Operators und Entwicklung des Zeitentwicklungsoperators mit den Parametern

$$k = 2, \quad c_1 = c_2 = \frac{1}{2}, \quad d_1 = 1, \quad \text{und} \quad d_2 = 0$$

hergeleitet worden [101]. Die Iterationen des Velocity-Verlet-Algorithmus lauten

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t + \Delta t) &= \mathbf{x}(t) + \mathbf{v}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \mathbf{a}(t) (\Delta t)^2 \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2} [\mathbf{a}(t) + \mathbf{a}(t + \Delta t)] \Delta t, \end{aligned} \quad (3.60)$$

wobei $\mathbf{a}(t)$ wieder die momentane Beschleunigung bezeichnet, und damit klar ist, dass wir hier erneut eine Translationsbewegung voraussetzen. Im Prinzip haben wir in (3.60) also schon die Integrationsvorschrift für die Translationsfreiheitsgrade unserer Partikel gefunden, wenn wir $\mathbf{x} = \underline{C}_i$ und nach (3.47) $\mathbf{a}(t, \mathbf{x}) = \frac{1}{M} \underline{F}(t)$ identifizieren.

Der globale numerische Fehler sowohl in den Orten, als auch in den Geschwindigkeiten ist beim Velocity-Verlet-Verfahren – entsprechend der Ordnung $k = 2$ der Approximation – von der Größenordnung $\mathcal{O}((\Delta t)^2)$.

Velocity-Verlet und die Rotation

Aufgrund der deutlichen Vorteile gegenüber den anderen Varianten (siehe Kapitel 3.5.1) wollen wir nun Einheitsquaternionen zur Repräsentation der Zustandsgröße “Orientierung“ unserer Partikel verwenden. Im Sinne der Hamilton’schen Formulierung ist das Quaternion also der generalisierte Ort \mathbf{q} , und als generalisierter Impuls kommt nur die Winkelgeschwindigkeit $\underline{\omega}$ in Frage. Die erste Bewegungsgleichung, die Zeitableitung des Quaternions, lautet nach [93]

$$\frac{d}{dt} \mathbf{q}(t) = \frac{1}{2} [0, \underline{\omega}(t)] \mathbf{q}(t), \quad (3.61)$$

was eine schöne Analogie zur Entwicklung der Rotationsmatrix (3.38) darstellt, aber ein Problem birgt, da $\dot{\mathbf{q}} = \mathbf{f}(\underline{\omega}, \mathbf{q})$ auch eine Funktion von \mathbf{q} selbst ist. Somit ist auch $\frac{\partial H}{\partial \underline{\omega}}$ eine Funktion von $\underline{\omega}$ und \mathbf{q} , und daher ist eine Aufspaltung (3.54) à la $H(\underline{\omega}, \mathbf{q}) = T(\underline{\omega}) + V(\mathbf{q})$ *nicht* möglich. Dasselbe gilt auch für die zweite Bewegungsgleichung, denn nach (3.52) hängt $\underline{\omega}$ auch von $\underline{\omega}$ selbst ab.

Aus diesem Grund werden wir eine von Martys und Mountain [102] angeregte Modifikation des Velocity-Verlet-Algorithmus verwenden, welche als Beschleunigungsterm $\mathbf{a}(t)$ im “Orts“-Update explizit die zweite Ableitung des “Ortes“

$$\ddot{\mathbf{q}}(t) = \frac{1}{2} \left([0, \underline{\dot{\omega}}(t)] \mathbf{q}(t) + [0, \underline{\omega}(t)] \dot{\mathbf{q}}(t) \right) \quad (3.62)$$

benutzt, die natürlich u.a. wieder von $\underline{\dot{\omega}}$ abhängt. An dieser Stelle setzt unsere eigene Erweiterung des Algorithmus an, welche darauf basiert, dass auch die momentane Rotationsbeschleunigung $\underline{\dot{\omega}}(t)$ gespeichert und somit als weitere Zustandsvariable angesehen wird. Diese benutzen wir dann zunächst bei der Auswertung von (3.62) und generieren daraus die neue Orientierung nach dem Schema

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}(t) \Delta t + \frac{1}{2} \ddot{\mathbf{q}}(t) (\Delta t)^2. \quad (3.63)$$

Die Bestimmung der neuen dynamischen Variablen $\underline{\omega}(t + \Delta t)$ und $\underline{\dot{\omega}}(t + \Delta t)$ muss später selbstkonsistent erfolgen, da im “Geschwindigkeits“-Update von (3.60) die neue Beschleunigung zur Zeit $t + \Delta t$ verwendet wird, wohingegen $\underline{\dot{\omega}}$ nach (3.52) eine Funktion von $\underline{\omega}$ ist.

Darüberhinaus existieren noch unliebsame Abhängigkeiten zwischen den Koordinaten der Rotation und der Translation. Die Kräfte zwischen den Partikeln z.B. hängen natürlich auch von deren Orientierungen $\mathbf{q}(t)$ ab, und somit gehen diese über die Beschleunigungen $\mathbf{a}(\mathbf{x}(t), \mathbf{q}(t)) = \frac{1}{M} \underline{F}(\mathbf{x}(t), \mathbf{q}(t))$ letztendlich auch in die Integration (3.60) der Translationskoordinaten ein.

Wir müssen also unsere konzeptionelle Entkopplung von Translation und Rotation aufgeben, alle Zustandsvariablen der Partikel in einem Satz von generalisierten Koordinaten zusammenfassen und schließlich den Velocity-Verlet-Algorithmus so abwandeln, dass er trotz der erschwerten Bedingungen korrekt und stabil arbeitet.

3.5.6 Integrationsschema für kombinierte Freiheitsgrade

Als Hilfe bei der Entwicklung des Integrationsschemas sind in der Tabelle 3.2 alle Zustandsvariablen unserer Partikel zusammengefasst, die wir bei der Integration bzw. für die Koordinatentransformation benutzen.

Zustandsvariable	Integration	Koordinatentransf.
Ort	$\underline{C}(t)$ (Schwerpunkt)	$\underline{L} = \underline{C} - \underline{M} \underline{C}'$ (Ursprung)
Orientierung	$\mathbf{q}(t)$ (E.-quaternion)	$\underline{M}(\mathbf{q}(t))$ nach (3.34)
Geschwindigkeit	$\underline{v}(t) = \dot{\underline{C}}(t)$	—
Winkelgeschw.	$\underline{\omega}(t)$ mit $\dot{\mathbf{q}} = \frac{1}{2} [0, \underline{\omega}] \mathbf{q}$	—
Beschleunigung	$\underline{\dot{v}}(t)$ nach (3.47)	—
Winkelbeschl.	$\underline{\dot{\omega}}(t)$ nach (3.52)	—

Tabelle 3.2: Zustandsvariablen der Partikel, wobei sich die statischen Variablen Ort und Orientierung bei der Koordinatentransformation von denjenigen der Integration unterscheiden.

In Kapitel 3.5.1 habe ich bereits die praktische Eigenschaft erwähnt, dass ein mögliches Abdriften des Quaternions von seiner Normierung durch einfaches Wieder-Normieren behoben werden kann. Zur weiteren Verbesserung der Stabilität unseres Algorithmus wollen wir diesen kleinen Fehler jedoch erst gar nicht entstehen lassen und verwenden dazu eine von Omelyan [103] beschriebene Methode. Unsere Normiertheitsbedingung $|\mathbf{q}|^2 = 1$ wird durch eine explizite *Zwangskraft* $\mathbf{f}_N(t)$ sichergestellt, die wir zum Beschleunigungsterm der Iterationsvorschrift (3.63) addieren,

$$\mathbf{q}(t + \Delta t) = \mathbf{q}(t) + \dot{\mathbf{q}}(t) \Delta t + \frac{1}{2} (\ddot{\mathbf{q}}(t) + \mathbf{f}_N(t)) (\Delta t)^2, \quad (3.64)$$

und die linear in \mathbf{q} sein soll, d.h. $\mathbf{f}_N(t) = -\Lambda \mathbf{q}(t)$. Die Bedingung $|\mathbf{q}(t + \Delta t)|^2 = 1$ führt unter der Annahme, dass $|\mathbf{q}(t)|^2 = 1$, zu einem eindeutigen Ausdruck für Λ , und dieser konvergiert für kleine Δt zu $\Lambda \rightarrow \dot{\mathbf{q}}(t) \ddot{\mathbf{q}}(t) \Delta t$.

Zu Beginn eines RBD-Integrationsschrittes, also zum Zeitpunkt t , sind folgende aktuelle Zustandsvariablen für jeden Partikel gegeben:

$$\{\underline{C}, \mathbf{q}\} \quad \text{Ort}, \quad \{\underline{v}, \underline{\omega}\} \quad \text{Geschwindigkeit}, \quad \{\dot{\underline{v}}, \dot{\underline{\omega}}\} \quad \text{Beschleunigung}$$

Ebenso sind der Schwerpunkt in körpereigenen Koordinaten \underline{C}' , die Masse M und der Körper-Trägheitstensor \underline{I}' bekannt. In den nun folgenden Einzelschritt-Anweisungen unseres Algorithmus bedeutet der Index “ n “ an einer Variablen, dass ihr Wert zum “neuen“ Zeitpunkt $t + \Delta t$ gültig ist.

Die Einzelschritte des RBD-Integrationsalgorithmus lauten:

$$\mathbf{1a)} \quad \mathbf{q}_n = \mathbf{q} + \dot{\mathbf{q}} \Delta t + \left(\ddot{\mathbf{q}} - \mathbf{q} \dot{\mathbf{q}} \ddot{\mathbf{q}} \Delta t \right) \frac{(\Delta t)^2}{2} \quad \begin{array}{l} \dot{\mathbf{q}} \text{ aus (3.61)} \\ \ddot{\mathbf{q}} \text{ aus (3.62)} \end{array}$$

$$\mathbf{1b)} \quad \underline{M}_n = \underline{M}_n(\mathbf{q}_n) \quad \text{nach (3.34)}$$

$$\mathbf{2a)} \quad \underline{C}_n = \underline{C} + \underline{v} \Delta t + \dot{\underline{v}} \frac{(\Delta t)^2}{2}$$

$$\mathbf{2b)} \quad \underline{L}_n = \underline{C}_n - \underline{M}_n \underline{C}' \quad \underline{C}' \text{ aus (3.43)}$$

Diese Schritte können für alle Partikel *unabhängig* voneinander ausgeführt werden (Parallelisierung !), danach sind alle Orte und Orientierungen aktualisiert.

$$\mathbf{3)} \quad \underline{v}_{\text{temporär}} = \underline{v} + \dot{\underline{v}} \frac{\Delta t}{2} \quad \text{s. Bemerkung 1}$$

$$\mathbf{4a)} \quad \text{Berechne Kräfte } \underline{F}_n \quad (3.45), (3.42), (3.41)$$

$$\mathbf{4b)} \quad \text{Berechne Drehmomente } \underline{T}_n \quad (3.45), (3.44)$$

$$\mathbf{5)} \quad \dot{\underline{v}}_n = \frac{1}{M} \underline{F}_n, \quad \underline{v}_n = \underline{v}_{\text{temporär}} + \dot{\underline{v}}_n \frac{\Delta t}{2}$$

Schritte **(4a+b)** paarweise für alle Partikel, wobei die einzelnen Atompaar-Kraftbeiträge

$\underline{F}_{j,i}^{LJ}$ aus (3.41) direkt einen Beitrag $\underline{T}_{j,i}$ zu \underline{T}_n des rechten Partikels (Abb. 3.11) leisten. Nach (5) sind alle Geschwindigkeiten und Beschleunigungen aktualisiert.

$$\mathbf{6a)} \quad \underline{\omega}_n^{(0)} = \underline{\omega} + \left(\underline{\dot{\omega}} + \underline{I}_n^{-1} \underline{T}_n \right) \frac{\Delta t}{2} \quad \underline{I}_n^{-1} \text{ aus (3.50)}$$

“nullte“ Schätzung anhand des $\underline{\omega}$ -unabhängigen Terms von $\underline{\dot{\omega}}_n$ aus (3.52)

$$\mathbf{6b)} \quad \underline{g}_n^{(0)} := -\underline{I}_n^{-1} \left(\underline{\omega}_n^{*(0)} \underline{I}_n \underline{\omega}_n^{(0)} \right) \quad \underline{\omega}\text{-abhängiger Term von } \underline{\dot{\omega}}_n$$

$$\mathbf{6c)} \quad \underline{\omega}_n^{(1)} = \underline{\omega}_n^{(0)} + \underline{g}_n^{(0)} \frac{\Delta t}{2} \rightarrow \underline{g}_n^{(1)} \quad \text{erste Schätzung}$$

Schritte (6b+c) k mal bis zur gewünschten Genauigkeit iterieren.

$$\mathbf{7)} \quad \underline{\omega}_n = \underline{\omega}_n^{(k)} = \underline{\omega}_n^{(0)} + \underline{g}_n^{(k-1)} \frac{\Delta t}{2}, \quad \underline{\dot{\omega}}_n = \underline{I}_n^{-1} \left(\underline{T}_n - \underline{\omega}_n^* \underline{I}_n \underline{\omega}_n \right)$$

Damit ist der Algorithmus beendet.

Bemerkung 1. Der Schritt (3) ist nur dann *notwendig*, wenn die Kräfte geschwindigkeitsabhängig sind. In unserem Fall erspart er uns die zusätzliche Speicherung der “alten“ Beschleunigung $\underline{\dot{v}}(t)$ in einer anderen Variablen (benötigt im Update (3.60)).

Bemerkung 2. Der soeben beschriebene Integrationsalgorithmus ist speziell für das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Simulationsverfahren gestaltet und erhebt *keinen* Anspruch auf universelle Anwendbarkeit. Dazu wäre es erforderlich, eine konsequente Abschätzung des globalen numerischen Rechenfehlers durchzuführen. Wir begnügen uns an dieser Stelle jedoch mit einem praktischen Tauglichkeitstest, welcher im Folgenden beschrieben wird.

Kalibrierung der Integrationsparameter

Die freien Parameter des eben vorgestellten RBD-Algorithmus sind das Zeitinkrement Δt und die Iterationsanzahl k bei der selbstkonsistenten Bestimmung der dynamischen Rotationsvariablen. Bei letzterer sind wir auf keine besonders gute Konvergenz angewiesen und wählen $k = 2$.

Die Wahl von Δt ist durch zwei Faktoren bestimmt: Zuerst muss der Wert klein genug sein, um eine stabile Arbeitsweise des Integrators sicherzustellen. Damit ist für unser Vorhaben vor allem eine Erhaltung des Gesamtdrehimpulses des Systems, nämlich null, gemeint. Der zweite Faktor ist die Verträglichkeit im Zusammenspiel mit der KMC-Methode, was in Kombination unseren Hybrid-Algorithmus ausmacht. In diesem Sinne definiert Δt eine globale Zeitskala, welche mit derjenigen der KMC-Dynamik synchronisiert werden muss. Dieser Vorgang wird in Kapitel 3.6.2 beschrieben. Diese Synchronisation hat zur Folge, dass sich eine Anhebung des Verhältnisses von RBD-Schritten zu KMC-Schritten negativ auf die Gesamt-Performance des Hybrid-Verfahrens auswirkt. Aus diesem Grund wollen wir Δt möglichst groß wählen.

Die Bestimmung des “optimalen“ Wertes geschah nun wie folgt: Es wurden ty-

pische Partikel-Ausgangskonfigurationen (Radius 9) erzeugt, wie sie später in den Sinter-Simulationen verwendet werden (für Details siehe Kapitel 4). Dann wurden nacheinander 500 000 RBD-Integrationsschritte ausgeführt, die KMC-Diffusion blieb dabei aus.

Gemäß einer Debye-Frequenz von Phononen in der Größenordnung von 10^{13} s^{-1} ist in entsprechenden Molekulardynamiksimulationen eine zeitliche Auflösung im Femtosekundenbereich notwendig, um die atomaren Trajektorien stabil zu berechnen. Da hier jedoch die Bewegung deutlich trägerer Partikel integriert werden soll, wurde ein Startwert von $\Delta t = 10^{-14} \text{ s}$ gewählt. Dieses führte zu einem schnellen “gegeneinander Abrollen” der Partikel, aber bis zum Simulationsende war keine globale Bewegung — weder Drift noch Rotation — des Gesamtsystems zu beobachten. Diese Testsimulation wurde mehrfach wiederholt, wobei der Parameter Δt jeweils um 10^{-14} s vergrößert wurde.

Bei dem Wert von $\Delta t = 5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ zeigten sich gegen Ende zum ersten Mal leichte kurze Verdrehungen des Gesamtsystems, die jedoch — wie bei einem Random-Walk — immer wieder stockten und ihre Richtung änderten. Bei $\Delta t = 6 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ setzten diese Effekte schon eher ein, und bei $\Delta t = 10^{-13} \text{ s}$ entwickelte sich eine mit der Zeit immer weiter beschleunigte Rotation des Gesamtsystems.

Aufgrund dieser Testreihe und mit Blick auf die erstrebte Gesamtperformance ist der Wert des RBD-Zeitschrittes auf $\Delta t = 5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ festgelegt worden.

3.6 Der hybride KMC-RBD-Algorithmus

Nachdem die vorangegangenen Kapitel die Hauptbestandteile des Simulationsmodells, Hüpfprozesse innerhalb bzw. zwischen den Gittern und Dynamik der Partikel als Ganze, im Einzelnen behandelt haben, soll in diesem Kapitel die übergeordnete Steuerung dieser Vorgänge beschrieben werden. Eine besondere Rolle spielen dabei die Wahrscheinlichkeiten bzw. Raten der Einzelprozesse und die physikalische Zeit, welche eng damit in Verbindung steht.

Das Simulationsprogramm besteht auf dieser obersten Ebene prinzipiell aus einer einzigen Schleife. Ein Durchlauf dieser Schleife beinhaltet hauptsächlich eine Abfolge von Monte-Carlo-Schritten, danach folgen ggf. ein oder mehrere RBD-Schritte, und in einem dritten Teil findet optional die Aufnahme von Messwerten oder die Anfertigung eines “Schnappschusses” des Gesamtsystems statt. Die o.g. Einzelschritte werden nun in der Reihenfolge ihrer Ausführung erklärt.

3.6.1 Wahl eines Monte-Carlo-Prozesses

Das wesentliche Anliegen des kinetischen Monte-Carlo-Verfahrens [70] (siehe Kap. 2.2) ist es, eine tatsächlich mögliche bzw. sogar eine möglichst wahrscheinliche Zeitentwicklung eines realen Systems zu simulieren. Deswegen ist versucht worden, die jeweiligen (relativen) Wahrscheinlichkeiten bzw. Raten aller momentan definierten möglichen Einzelprozesse mit einem einfachen Modell so genau wie möglich wiederzugeben. Das MC-Prinzip besteht dabei darin, nacheinander *zufällig* Prozesse aus der Menge aller Möglichkeiten auszuwählen und auch auszuführen. Die Aufgabe des MC-Algorithmus ist es schließlich sicherzustellen, dass die Prozesse auch tatsächlich mit der ihnen zugeschriebenen Wahrscheinlichkeit ausgewählt werden.

Der von mir verwendete BKL-Algorithmus (Bortz, Kalos, Lebowitz 1975 [104]) arbeitet wie folgt: Es seien insgesamt $N(t)$ verschiedene Prozesse mit den Raten $R_i(t) \in [0, R_{\max}]$ definiert. Die Summe aller dieser Raten

$$Q(t) := \sum_{i=1}^{N(t)} R_i(t) \quad (3.65)$$

ist die *Gesamtrate* des Systems zum gegenwärtigen Zeitpunkt t .

An dieser Stelle muss auf eine Gefahr bei der Implementation des Algorithmus hingewiesen werden. Nach dem Arrhenius-Gesetz (3.6) hängen die Raten $R_i(t)$ exponentiell von dem Verhältnis aus Aktivierungsenergie E_a zur thermischen Energie $k_B T$ ab. Typische Werte bei einer hohen Temperatur sind $k_B T \approx 1/12 \text{ eV}$ und E_a zwischen 0 und etwa 3 eV. Somit bewegen sich die Boltzmannfaktoren in einem Wertebereich zwischen 1 und $e^{(-3 \cdot 12)} = 1.27 \cdot 10^{-16}$. Nehmen wir an, dass die eben definierte Gesamtrate $Q(t)$ z.B. in einer Variablen des Datentyps `double` abgespeichert ist, welche eine Mantissenlänge von 53 Bit hat. Das entspricht einer durchschnittlichen Genauigkeit von $\lfloor \log_{10}(2^{53}) \rfloor = 15$ Dezimalstellen. Sobald also bei der Auswertung der Summe (3.65) die Teilsumme Q_k der ersten k Raten in der Größenordnung 1 ist, dann führt eine Addition einer Rate $R_{k+1} < 10^{-15}$ zu *keiner* Änderung

der Maschinenzahl für die Gesamtrate. Wenn $Q_k = 100$ ist, dann beträgt die kleinstmögliche Addition $\approx 10^{-13}$. Dieses Problem kann entweder durch die Verwendung eines größeren Datentyps oder durch eine Einschränkung des Wertebereichs z.B. der Aktivierungsenergien umgangen werden. Die für diese Arbeit verwendeten konkreten Implementationen beinhalten einen andauernden Test, welcher das Auftreten des o.g. Fehlers erkennt und verhindert.

Es wird nun eine gleichverteilte Zufallszahl $Z \in [0, Q(t)]$ generiert, und der gesuchte Prozess ist derjenige mit dem Index p , für welchen

$$\sum_{i=1}^{p-1} R_i(t) \leq Z < \sum_{i=1}^p R_i(t)$$

gilt. Warum dieses Verfahren die obige Anforderung bezüglich der Eintrittswahrscheinlichkeiten erfüllt, ist in Abbildung 3.12 verdeutlicht, welches ein Beispielsystem mit $N = 8$ — der Einfachheit halber — ganzzahligen Raten zwischen 7 und 98 zeigt. Diese Raten sind in *beliebiger* Reihenfolge nebeneinander an einem Zahlenstrahl aufgereiht, welcher somit von 0 bis zur Gesamtrate $Q = 370$ reicht. Die zufällig ermittelte Zahl $Z = 199$ zeigt nun auf den Prozess mit der Nr. $p = 6$ und der Rate $R_6 = 98$, da eben gilt:

$$\sum_{i=1}^5 R_i = 181 \leq 199 < 279 = \sum_{i=1}^6 R_i .$$

Aus der Abbildung ist sofort ersichtlich, warum die relative Wahrscheinlichkeit, mit der ein bestimmter Prozess nach diesem Verfahren ausgewählt wird, proportional zu seiner Rate ist. In unserem Beispiel hat es also doch nicht ganz zufällig den Prozess mit der größten aller Raten getroffen.

Der geschilderte Algorithmus ist folglich bezüglich unserer Anforderung korrekt, aber ist er auch effizient? Dass er dies ist, erkennt man an dem *Akzeptanzverhältnis*, welches hier den optimalen Wert von eins besitzt und besagt, dass jeder ausgewählte Prozess auch sofort ausgeführt wird. Es kann jedoch noch Rechenzeit durch ein geschicktes Suchen nach der Zahl p selbst gespart werden. Der naheliegende Ansatz, p beginnend mit 1 solange zu vergrößern, bis die obige Bedingung erfüllt ist, würde einen in N linearen Aufwand $\mathcal{O}(N)$ bedeuten.

Wir benutzen in unserem Simulationsprogramm ein effizienteres Verfahren, das Suchen in einem binären Baum [105]. Dieser ist ebenfalls in Abbildung 3.12 dargestellt, wobei die Raten der Einzelprozesse, d.h. die “Blätter“, unten und die Gesamtrate als “Wurzel“ ganz oben liegen. Der *Aufbau* des Baums erfolgt dabei von unten nach oben derart, dass jeder Vater-Knoten die Summe der Werte beider Kinder-Knoten enthält. Die *Suche* nach dem Prozess erfolgt dagegen umgekehrt beginnend bei der Wurzel und mit $Z = 199$. Auf jeder Ebene wird dann nach folgender Vorschrift in Abhängigkeit des Wertes S_{links} im linken Kind-Knoten weitergegangen:

$$\begin{aligned} \text{Falls } Z \leq S_{links} &\Rightarrow \text{ verzweige nach } \mathbf{links} \\ \text{Falls } Z > S_{links} &\Rightarrow \text{ verzweige nach } \mathbf{rechts} \text{ und } Z := Z - S_{links} \end{aligned}$$

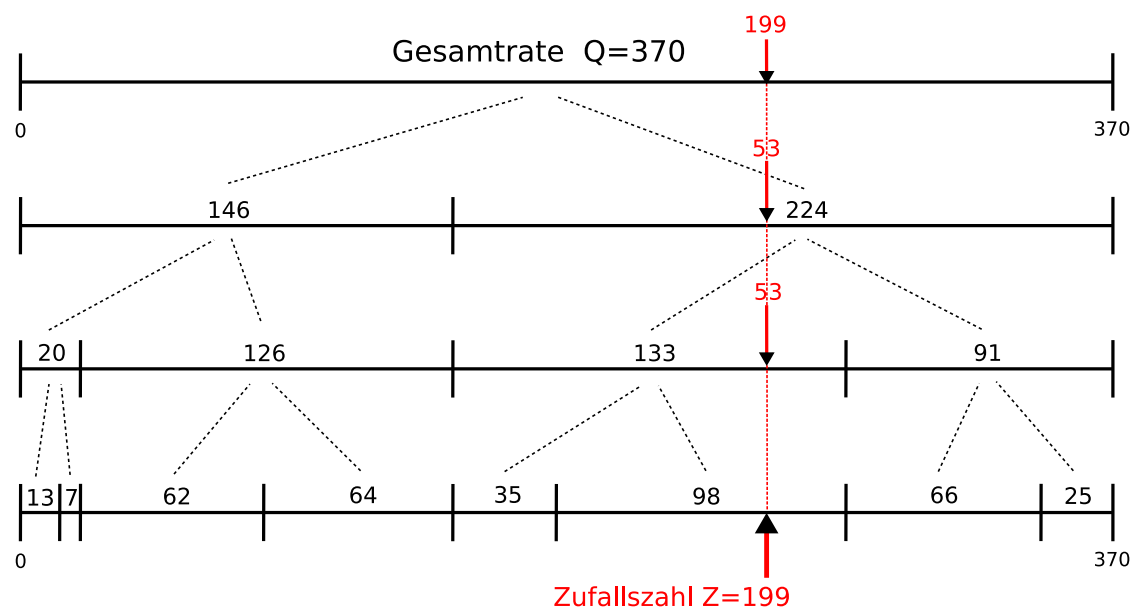


Abbildung 3.12: Auswahl eines MC-Prozesses nach dem BKL-Algorithmus in Verbindung mit der Suche in einem binären Baum; dieser wird von den Einzelraten als “Blätter“ bis zur Gesamtrate Q als “Wurzel“, also in der Abbildung von unten nach oben, durch die Addition von jeweils zwei benachbarten Knotenwerten in einer Ebene aufgebaut. Die Suche des zu der zufällig gewählten Zahl $Z \in [0, Q]$ gehörenden Prozesses geschieht umgekehrt beginnend mit der Wurzel.

In unserem Beispiel wird also wegen $199 > 146$ zunächst nach rechts verzweigt und Z zu 53 verkleinert. Dann wird wegen $53 < 133$ nach links und zuletzt ($53 > 35$) noch einmal nach rechts verzweigt. Da wir uns dann bereits an einem Blatt befinden, ist der auszuführende Prozess gefunden.

Das Prinzip des BKL-Algorithmus, den Prozess mit einer Wahrscheinlichkeit proportional zu seiner Rate auszuwählen, wird also jetzt mehrmals hintereinander auf die jeweiligen beiden Raten-Summen im linken bzw. rechten Kind-Knoten angewendet. Diese Summen in den Knoten geben also die Wahrscheinlichkeit dafür an, dass der entsprechende Ast zu ihnen gegangen wird. Die Verkleinerung von Z bei einer Rechtsverzweigung bedeutet eine Reduktion des Problems auf den rechten Teil-Baum, dessen Zahlenstrahl wieder mit Null beginnen soll.

Da sich die Anzahl der Blätter, also der Einzelraten mit jeder Ebene verdoppelt, ist umgekehrt der Suchaufwand bei diesem Verfahren nur von der Ordnung $\mathcal{O}(\log N)$. Allerdings besteht ein zusätzlicher Aufwand darin, den Baum zu erstellen, zu erweitern/verkleinern oder einfach eine Änderung einer Rate umzusetzen.

Aktualisierung der Ratenliste

Die Menge aller möglichen Einzelprozesse und deren Raten hängen vom momentanen Gesamtzustand des Systems ab. Jeder einzelne Hop ändert aber den Gesamtzustand, was sich streng genommen also auch auf alle anderen Prozesse auswirkt. Dieses

genauestens beachten zu wollen, würde bedeuten, nach jedem Hop die komplette Ratenliste neu berechnen zu müssen.

Unsere grundsätzliche Vereinfachung, Wechselwirkungen zwischen Atomen nur bis zu einschließlich viertnächsten Nachbarn zu berücksichtigen, erspart uns aber auch in dieser Hinsicht sehr viel Rechenzeit. Wir können uns nach einem Hop nämlich bei der Neubestimmung der Raten auf diese Nachbarschaft vom Start- und vom Zielplatz beschränken. Zusätzlich muss innerhalb der *nächsten* Nachbarn dieser Gitterplätze noch überprüft werden, ob ggf. neue Prozesse möglich oder alte unmöglich geworden sind. Und dabei sind — wie in den beiden Kapiteln über die internen bzw. externen Hüpfprozesse schon genau beschrieben — u. U. wieder beide Partikel zu beachten, wenn der Hop in der Nähe der Korngrenze stattgefunden hat.

Die durchschnittliche Anzahl an Raten, die sich nach einem Hüpfprozess geändert haben, liegt bei einem System von 10 000 Atomen bei 40, die mittlere Gesamtzahl an Raten beträgt ca. 15 000. Die Größe des Raten-Baumes kann also für solche Systeme zu Beginn z.B. auf $2^{14} = 16\,384$ gesetzt werden, wobei nicht benötigte Knoten den Wert Null enthalten. Jeder Suchvorgang eines Prozesses benötigt dann genau 14 Verzweigungen, und nach dem Hop sind im Mittel $40 * 14 = 560$ Knoten-Summen neu zu berechnen. Beim linearen Suchen hingegen wären pro Hop im Mittel 7 500 Summen zu berechnen und 1 650 Vergleiche anzustellen. Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist der hier vorgestellte Algorithmus also offensichtlich eine gute Wahl.

3.6.2 Zeitsynchronisation

Eine besonders wichtige Tatsache ist bisher nur am Rande erwähnt worden: Alle Raten der einzelnen Prozesse drücken *relative* Wahrscheinlichkeiten aus, d.h. die Werte sind nur im direkten Vergleich untereinander von Bedeutung. Deswegen müssen sich auch immer *alle* Prozesse — egal ob interne oder externe Hops — gleichzeitig miteinander messen, damit das Monte-Carlo-Prinzip nicht verletzt wird.

Kommen wir nun zu einer grundsätzlichen Problematik bei Monte-Carlo-Simulationen: der physikalischen Zeit. Diese wurde nämlich durch die strikte Diskretisierung des Modellsystems hin zu instantanen Elementarprozessen zunächst völlig aus unserer Beobachtung eliminiert. Dazu kommt der Umstand, dass diese Prozesse einzeln nacheinander ausgeführt werden, obwohl sie in Wirklichkeit gleichzeitig ablaufen können. Die Zeit ist aber gerade für unser hybrides Modell eine entscheidende Größe, da sie in Form des Parameters $(\Delta t)^{RBD}$ in die Integration der Bewegungsgleichungen für die Partikelbewegungen eingeht (Kapitel 3.5.6).

Um die Einheitlichkeit der simulierten Zeit gewährleisten zu können, müssen wir die in der Monte-Carlo-Simulation implizit verstrichene Zeit nachträglich abschätzen. Das geht mittels des in [104] vorgeschlagenen stochastischen Zeitinkrements Δt pro MC-Schritt, welches sich aus folgender Überlegung ergibt:

Die momentane Gesamtrate Q unseres Systems (3.65) lässt sich als die im Mittel zu erwartende Anzahl an erfolgten Einzelprozessen pro Zeiteinheit interpretieren. Die Wahrscheinlichkeit, dass während eines infinitesimalen Zeitintervalls dt irgend ein Prozess stattfindet ist also $Q dt$. Wir wollen daraus nun die Verteilung der Zeitin-

tervalle zwischen zwei aufeinanderfolgenden Hops berechnen. Dafür sei mit $P(\Delta t)$ die Wahrscheinlichkeit bezeichnet, dass *kein* Prozess stattfindet, bevor die Zeit Δt seit dem vorherigen Hop vergangen ist. Dann ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass *kein* Hop stattfindet, bevor die Zeit $\Delta t + dt$ vergangen ist,

$$P(\Delta t + dt) = P(\Delta t) - dp .$$

dp ist also die Wahrscheinlichkeit, dass kein Prozess *vor* Δt , aber wohl einer zwischen Δt und $\Delta t + dt$ stattgefunden hat, was sich ausdrücken lässt durch

$$dp = P(\Delta t) \cdot Q dt .$$

Zusammen ergibt sich also folgende Differentialgleichung

$$\begin{aligned} P(\Delta t + dt) &= P(\Delta t) - P(\Delta t) Q dt \\ \Leftrightarrow \frac{P(\Delta t + dt) - P(\Delta t)}{dt} &= P'(\Delta t) = -Q P(\Delta t) , \end{aligned}$$

welche mit der offensichtlichen Randbedingung $P(0) = 1$ die Lösung

$$P(\Delta t) = \exp(-Q \Delta t)$$

besitzt. Jetzt berechnen wir das stochastische Zeitinkrement, indem wir zufällig ein gleichverteiltes $Z \in (0, 1)$ wählen und $P(\Delta t) := Z$ setzen, woraus schließlich das gesuchte

$$(\Delta t)^{KMC} = -\frac{1}{Q(t)} \ln Z \quad (3.66)$$

folgt. Diese Zeitdauer hat also nichts mit den tatsächlich ausgeführten Prozessen zu tun, sondern stellt nur den Beitrag zu einer sog. “kumulativen Zeit“ dar, welche mit zunehmender Zahl an stochastischen Einzelprozessen – also auch mit der Zeit – eine immer bessere Abschätzung der tatsächlich vergangenen realen Zeit liefert.

Dass in die einzelnen Zeitinkremente jeweils die aktuelle Gesamtrate $Q(t)$ des Systems eingeht, ist ein weiterer wichtiger Grund dafür, warum *alle* definierten Prozesse – egal welcher Art – in einen einzigen Ratenbaum integriert werden müssen. Würde man getrennte Auswahlverfahren für die verschiedenen Typen von Hops verwenden, dann hätte das zur Folge, dass für diese die Zeit verschieden schnell verstreicht.

Das soeben hergeleitete stochastische Zeitinkrement (3.66) für den aktuellen Monte-Carlo-Schritt benutzen wir im zweiten Teil der Simulations-Hauptschleife zur Bestimmung der Anzahl durchzuführender RBD-Schritte. Somit halten wir die beiden tatsächlich gegebenen Zeitskalen für KMC-Diffusion und RBD-Partikeldynamik ständig synchron.

Die konkrete Implementation der Synchronisierung basiert auf der zusätzlichen Speicherung der Gesamtzahl bisher ausgeführter RBD-Schritte N_{RBD} . Damit liefert

der Vergleich zwischen kumulativer KMC-Zeit T_{KMC} und vergangener RBD-Zeit $N_{RBD}(\Delta t)^{RBD}$ die gesuchte Zahl an fälligen RBD-Schritten nach

$$n_{RBD} = \left\lfloor \frac{T_{KMC}}{(\Delta t)^{RBD}} \right\rfloor - N_{RBD} . \quad (3.67)$$

Wenn diese Zahl negativ oder gleich Null ist, wird der RBD-Teil ausgelassen, und T_{KMC} vergrößert sich im nächsten Schleifendurchlauf um ein weiteres stochastisches Zeitinkrement (3.66). Ist die Zahl jedoch positiv, dann wird in einer weiteren Schleife n_{RBD} mal hintereinander der im Kapitel 3.5 beschriebene Integrationsalgorithmus ausgeführt. Die Trägheitstensoren \underline{I}' im körperfesten System brauchen für jeden Partikel nur einmal zu Beginn berechnet zu werden, da während der RBD-Schritte keine Atomdynamik simuliert wird.

Die Synchronisation der beiden Zeitskalen läßt sich mit einem kuriosen Wettrennen zweier Kamele versinnbildlichen, bei welchem nur das gerade zurückliegende Kamel weiterlaufen darf. Je nach herrschender Temperatur macht aber ein Kamel u.U. viel größere Schritte als das andere.

Aufgrund des stochastischen Prinzips der Monte-Carlo-Methode vertrauen wir deren Vorhersagen mehr, je mehr Einzelschritte unternommen wurden. Um in der begrenzten Simulationszeit möglichst viele KMC-Schritte auszuführen, können wir die Anzahl notwendiger RBD-Schritte durch die Wahl einer hohen Temperatur minimieren. Für großes T sind nämlich nach (3.6) die Prozessraten und damit auch die Gesamtrate (3.65) groß und die Zeitinkremente wegen (3.66) entsprechend klein. Somit macht das ‘‘KMC-Kamel‘‘ kleine Schritte, und das Anzahl-Verhältnis von KMC- zu RBD-Schritten ist groß.

Weiteres Optimierungspotenzial ergibt sich durch die Tatsache, dass jeder Kamel-Überholvorgang viel zusätzliche Rechenzeit kostet. Das liegt erstens daran, dass nach jeder RBD-Phase aufgrund der gegenseitigen Verdrehung der Partikel sehr viele Prozessraten neu berechnet werden müssen. Zweitens ist nach einer KMC-Phase die Aktualisierung der Trägheitstensoren der Partikel notwendig. Eine erhebliche Steigerung der Simulationsleistung ‘‘KMC-Hops pro Rechenzeit‘‘ ist durch folgende Regelergänzung möglich: Wenn ein Kamel das andere überholt hat, darf es noch k_{lead} weitere Schritte machen, bevor es stehen bleiben muss. Dieser Parameter ist aber mit großer Vorsicht zu benutzen, und er sollte auf jeden Fall im niedrigen zweistelligen Bereich bleiben, um die Stabilität der Hybrid-Simulation nicht zu gefährden.

3.7 Größen und Einheiten

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit allen physikalischen Größen, die in den durchzuführenden Simulationen eine Rolle spielen. Zuerst wird dazu das von uns verwendete Einheitensystem vorgestellt und ausführlich begründet. Danach erfolgt eine sorgfältige Ableitung aller relevanter materialspezifischer Simulationsparameter, wozu z.B. der Energiefaktor ϵ im Lennard-Jones-Potential zählt. Dieser Teil wird mit einer Übersicht aller zeitlich konstanten Größen der Simulation, d.h. Material- und Modellparameter, abgeschlossen. Im letzten Teil werden die wichtigsten Messgrößen, also zeitlich veränderliche Eigenschaften des Systems, und die Vorgehensweise bei deren Bestimmung beschrieben.

3.7.1 Einheitensystem

In der theoretischen Physik ist es weit verbreitet, sog. “reduzierte“ bzw. “natürliche“ Einheiten zu verwenden. Das bedeutet, dass man das Ergebnis eines genau definierten Messvorgangs an dem untersuchten Objekt mit dem Wert vergleicht, den dieselbe Messung an einem konkreten, sehr fundamentalen Naturphänomen ergibt. Ein beliebtes Beispiel dafür ist die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Das wichtigste Kriterium bei der Wahl des Referenzobjektes ist die uneingeschränkte Reproduzierbarkeit des Messergebnisses. Diese spezielle Messung “Geschwindigkeit“ an diesem Phänomen “Licht“ muss zu jeder Zeit und an jedem Ort dasselbe Ergebnis liefern. Im Fall der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit besteht heute wohl kein Zweifel mehr an der Tauglichkeit als Referenzphänomen und somit als Maßeinheit. Ein ebenso beliebtes Negativ-Beispiel ist die Längeneinheit “Fuß“. Auch wenn diese zunächst mindestens genauso natürlich erscheint, hapert es doch stark an der Reproduzierbarkeit. Und dennoch hat diese Maßeinheit einen gravierenden Vorteile gegenüber der Lichtgeschwindigkeit: Sie ist unserer alltäglichen Erfahrung viel näher und damit der Vorstellungskraft zugänglicher.

Im Prinzip kann man sich für jede physikalische Messgröße nach eigenem Geschmack eine geeignete Maßeinheit aussuchen, in welcher man sie angibt. Wenn man das macht, darf man aber i.A. nicht beliebig mit diesen Größen *rechnen*. Die beliebte Aussage “*Die Gültigkeit physikalischer Gesetze hängt nicht von der Wahl der Einheiten ab*“ stimmt ihrerseits nur dann, wenn das Einheitensystem konsistent ist. Wenn ich unbedingt Strecken s in *Fuß*, die Zeit t in *Sekunden* und Geschwindigkeiten v in Einheiten der Vakuum-Lichtgeschwindigkeit (“LG“) angeben möchte, dann gilt für mich *nicht* das Gesetz $v = \frac{s}{t}$, sondern $v = 1.016 \cdot 10^{-9} \text{ s LG Fuß}^{-1} \cdot \frac{s}{t}$. Diese wichtige Erkenntnis ist für die meisten Naturwissenschaftler wahrscheinlich aus zwei Gründen nicht einmal erwähnenswert: Erstens hat man sich bei schriftlichen Rechnungen längst das Mitführen der Einheiten angewöhnt, und zweitens benutzt man sowieso das SI-System. Und sogar dieser weltweite Standard beinhaltet eine Inkonsistenz, welche durch die Festlegung der Einheit “*Ampère*“ für die Stromstärke als *Basiseinheit* entsteht, obwohl diese nach dem Coulomb-Gesetz aus den anderen Basiseinheiten *Kilogramm*, *Meter* und *Sekunde* abgeleitet werden kann. Eine Konsequenz daraus ist z.B. die “elektrische Feldkonstante“ ϵ_0 , welche von vie-

len fälschlicherweise als Naturkonstante angesehen wird, die aber in Wahrheit nur dazu dient, die “Überdefinition“ der Basisgröße Stromstärke aus den Gesetzen der Elektrodynamik herauszukürzen.

Bei Computersimulationen sieht die Sache wieder ganz anders aus. Jeder speichert den Wert physikalischer Größen in Fließkommavariablen und programmiert die bekannten physikalischen Gesetze als arithmetische Operationen. Ich kenne aber niemanden, der auch die Maßeinheiten mitprogrammiert und überprüft. Das ist — wie bereits geschrieben — nicht weiter schlimm, wenn das Einheitensystem konsistent ist. Wählt man jedoch für mehrere Größen, die voneinander abgeleitet sind, eine besondere Einheit — und genau das werden wir tun — dann ist besondere Vorsicht geboten.

Beginnen wir mit der Basisgröße **Zeit**, welche wir zur leichteren Interpretation und Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse wie gewohnt in der SI-Einheit *Sekunde* (s) angeben wollen. Unsere *Zeitskala* wird durch die als konstant angenommene Versuchsfrequenz ν_0 festgelegt, welche als Vorfaktor vor dem Arrhenius Gesetz (Kapitel 3.3.3) steht.

Die nächste Basiseinheit, die wir festlegen, ist die Maßeinheit für die **Länge**. Gemäß Kapitel 3.2 messen wir diese aber in Einheiten des Abstandes nächster Nachbarn d_{NN} , was eine enorme Rechensparnis für das Simulationsprogramm darstellt und kumulativen numerischen Fehlern vorbeugt. Es handelt sich also um eine reduzierte Einheit, für die wir zur Sicherstellung der Konsistenz unseres Einheitensystems eine Entsprechung in SI-Einheiten finden müssen. Gehen wir davon aus, dass die Gitterkonstante a unseres kristallinen Materials den Zahlenwert \tilde{a} gemessen in *Metern* hat. Die Umrechnung in unsere Längeneinheit (LE) lautet dann:

$$1 \text{ LE} = \frac{\tilde{a}}{\sqrt{2}} \text{ m} \quad \Leftrightarrow \quad 1 \text{ m} = \frac{\sqrt{2}}{\tilde{a}} \text{ LE} . \quad (3.68)$$

Als nächstes beschäftigen wir uns mit einer zentralen Größe in der kinetischen Monte-Carlo-Simulation, der **Energie**. Diese wird für Paare von Atomen anhand des Lennard-Jones-Potentials berechnet (Kap. 3.3.2), und aus dem Verhältnis der Aktivierungsenergien zur thermischen Energie $k_B T$ errechnet das Arrhenius-Gesetz (3.6) schließlich die Raten der Hüpfprozesse. Wir wählen für die Energie die in der experimentellen Physik gebräuchliche Einheit “Elektronvolt“ (eV) und geben für die Boltzmannkonstante einen Wert von $8.62 \cdot 10^{-5}$ in der Einheit $\frac{\text{eV}}{\text{K}}$ vor. Dadurch ist die **Temperatureinheit** *formal* diejenige der absoluten Temperatur, das Kelvin (K). Unsere Energieeinheit weicht also auch von der SI-Energieeinheit, *Joule*, ab, und weil diese eine abgeleitete Größe ist, müssen wir deren Definition gleich mit berücksichtigen.

Die in Kapitel 3.5 vorgestellte kontinuierliche Dynamik der Partikel bringt schließlich noch eine weitere SI-Basisgröße, die **Masse**, ins Spiel. Hier ist Vorsicht geboten, denn wir haben die Einheiten von Länge, Zeit und von der aus Länge, Zeit und Masse abgeleiteten Größe Energie bereits festgelegt. Damit ist implizit auch schon eine neue Masseneinheit (“ME“) definiert, und um die Gültigkeit der Naturgesetze in der bekannten Form zu erhalten, bestimmen wir die Entsprechung unserer *abgeleiteten*

Masseneinheit in der SI-Basiseinheit *Kilogramm* wie folgt:

$$\begin{aligned}
 [\text{Energie}] &= 1 \text{ eV} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1.602 \cdot 10^{-19} \frac{\text{kg m}^2}{\text{s}^2} \\
 &\stackrel{(3.68)}{=} 1.602 \cdot 10^{-19} \cdot \left(\frac{\sqrt{2}}{\tilde{a}} \text{LE} \right)^2 \frac{\text{kg}}{\text{s}^2} \\
 &= \frac{3.204 \cdot 10^{-19}}{\tilde{a}^2} \frac{\text{kg LE}^2}{\text{s}^2} \stackrel{!}{=} \frac{[\text{Masse}][\text{Länge}]^2}{[\text{Zeit}]^2}.
 \end{aligned}$$

Daraus folgt für unsere Masseneinheit die Entsprechung

$$1 \text{ ME} = \frac{3.204 \cdot 10^{-19}}{\tilde{a}^2} \text{ kg}. \quad (3.69)$$

In dieser Einheit *muss* später der Simulationsparameter *Atommasse* angegeben werden.

Die für unsere Simulationen relevanten Größen, sowie die dafür gewählten Einheiten und deren Entsprechungen im SI-System sind in Tabelle 3.3 noch einmal zusammengefasst.

Größe	Einheit	Definition	SI-Äquivalent
Zeit	Sekunde, s	SI	—
Länge	LE (reduziert)	Nächste-Nachbar- Abstand $a/\sqrt{2}$	$\frac{\tilde{a}}{\sqrt{2}} \text{ m}$
Masse	ME (abgeleitet)	siehe Text	$\frac{3.204 \cdot 10^{-19}}{\tilde{a}^2} \text{ kg}$
Energie	Elektronvolt, eV	üblich	$1.602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Temperatur	Kelvin, K	SI	—

Tabelle 3.3: Das bei der hybriden KMC-RBD-Simulation verwendete Einheitensystem stellt einen Kompromiss aus Vergleichbarkeit mit reellen Experimenten (Zeit, Energie) und effizienter Programmierung (Länge) dar. \tilde{a} ist der Zahlenwert der Gitterkonstante a gemessen in *Metern*. Die ungewöhnliche Masseneinheit ist eine Konsequenz aus der Wahl der anderen Einheiten.

3.7.2 Simulationsparameter

Das Simulationsprogramm verwendet eine Reihe von Parametern, die für die Dauer einer kompletten Simulation konstant sind und wichtige physikalische Eigenschaften des simulierten Systems beschreiben.

Für die Versuchsfrequenz wählen wir einen konstanten Wert von $\nu_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$, welches ein typischer Wert für Metalle ist [83]. Die Effizienz unseres Simulationsverfahrens basiert u.a. auf der Annahme einer einheitlichen Versuchsfrequenz für

alle Diffusionsprozesse, was auch der gängigen Praxis bei KMC-Simulationen von Wachstumsprozessen entspricht [106, 107].

Bei einer reinen KMC-Simulation bewirkt die Versuchsfrequenz eine globale Skalierung aller Raten (3.6), so dass wegen des Ausdrucks (3.66) für das stochastische Zeitinkrement mit dieser eine globale Skalierung der Zeitachse einhergeht. Das Verhalten des Systems bleibt durch die Wahl von ν_0 jedoch unangetastet. In unserer hybriden KMC-RBD-Simulation ist das nicht mehr der Fall, denn wegen der notwendigen Zeitsynchronisation (Kapitel 3.6.2) verbessert hier eine hohe Versuchsfrequenz, genauso wie eine hohe Temperatur, das zahlenmäßige Verhältnis von KMC- zu RBD-Schritten. Der große Unterschied besteht jedoch darin, dass die Temperatur einen *exponentiellen* Einfluss hat, während ν_0 lediglich linear eingeht. Den gleichen Effekt hat auch der entsprechende (inverse) Parameter der Partikeldynamik, für welchen in Abschnitt 3.5.6 eine akzeptable Obergrenze von $(\Delta t)^{RBD} = 5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$ bestimmt worden ist.

Damit kommen wir zum nächsten wichtigen Simulationsparameter, den Faktor ϵ im Lennard-Jones-Potential (3.1), welcher die Energieskala und damit auch die Temperaturskala unserer Simulationen definiert. Im Prinzip ist also auch ϵ eine Materialkonstante, die die thermischen Eigenschaften des simulierten Stoffs beinhaltet. Jetzt erinnern wir uns daran, dass wir zugunsten der Effizienz unseres Hybrid-Algorithmus eine möglichst hohe Temperatur vorgeben wollen. Wegen der Festlegung auf die statische Kristallstruktur muss diese aber auf jeden Fall unterhalb der Schmelztemperatur des Systems liegen. Das Verhalten eines Lennard-Jones Bulksystems bei hohen Temperaturen ist bereits mittels Molekulardynamik-Simulationen untersucht worden [108], wobei der Tripelpunkt zu 0.694ϵ bestimmt worden ist. Da darüber hinaus bekannt ist, dass die Schmelztemperatur bei kleineren Partikeln weiter abgesenkt ist [109], hat Zinetullin [78] eine Testrechnung unter den in dieser Arbeit herrschenden Bedingungen folgendermaßen durchgeführt: Es wurde ein bestimmtes, festes ϵ vorgegeben und die Temperatur des kleinsten verwendeten Clusters mittels eines Nosè-Hoover-Thermostaten [110, 111] sehr langsam stetig angehoben. Ab einer gewissen Temperatur, die ich als *Schmelztemperatur* $T_{\text{schmelz}}^{\text{LJ}}$ bezeichne, brach die bisweilen einheitliche Kristallstruktur des Clusters allmählich zusammen, das Material wurde langsam “flüssig“.

Für diese kritische Temperatur gilt folgender Zusammenhang:

$$k_B \cdot T_{\text{schmelz}}^{\text{LJ}} \approx 0.43 \epsilon .$$

Damit haben wir eine untere Grenze für die Schmelztemperatur eines Lennard-Jones-Clusters von Nanometer-Größe in Abhängigkeit von ϵ gefunden. Jetzt würde man üblicherweise den Parameter ϵ aus der bekannten Schmelztemperatur des zu simulierenden Materials errechnen. Das ergibt jedoch nur dann Sinn, wenn das Potential überhaupt dazu in der Lage ist, die Schmelztemperatur dieses speziellen Stoffes korrekt wiederzugeben. Leider ist das für die in dieser Arbeit angedachte Art von Materialien nicht der Fall, da das LJ-Potential ursprünglich für die Beschreibung von Edelgasen konzipiert ist [112, 113]. Deshalb wählen wir für die “imaginäre“ Schmelztemperatur unseres Systems einfach den markanten Wert von $T = 1000 \text{ K}$

und erhalten damit für den Lennard-Jones-Parameter einen Wert von

$$\epsilon = \frac{k_B \cdot 1000 \text{ K}}{0.43} = 0.2 \text{ eV} .$$

Mit dieser Festlegung können wir davon ausgehen, dass das verwendete Potential zumindest *irgend einen* Festkörper repräsentiert, wenn wir eine Simulationstemperatur von $T < 1000 \text{ K}$ wählen.

Jetzt müssen wir eigentlich nur noch die Atommasse m unseres Stoffes angeben. Auch wenn wir aus o.g. Gründen nicht den Anspruch erheben, die Eigenschaften eines konkreten Materials korrekt wiederzugeben, so wollen wir hierfür dennoch einen realistischen Werte wählen und orientieren uns am relativ leichten Metall Nickel mit $m = 58.7 \text{ u} = 9.75 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$. Der Hintergrund dabei ist, dass wir zur Umrechnung auf unsere abgeleitete Masseneinheit die Gitterkonstante unseres Materials benötigen, und Nickel liegt als Festkörper tatsächlich in der bei uns vorausgesetzten fcc-Struktur mit einer Gitterkonstanten von $a = 3.524 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ vor, d.h. $\tilde{a} = 3.524 \cdot 10^{-10}$. Damit folgt aus (3.69) schließlich

$$m = 9.75 \cdot 10^{-26} \text{ kg} = \frac{9.75 \cdot 10^{-26} \cdot \tilde{a}^2}{3.204 \cdot 10^{-19}} \text{ ME} = 3.78 \cdot 10^{-26} \text{ ME} .$$

In [78] ist — allerdings unter Verwendung der alternativen Vorschrift (3.3) für die Aktivierungsenergien von Hops zu stabilen Bindungsplätzen — anhand des Vergleichs mit MD-Simulationen eine temperaturabhängige, effektive Versuchsfrequenz bestimmt worden. Dazu wurde mittels KMC die Formänderung eines Nano-Zylinders auf einem fcc-Gitter simuliert, und das verwendete Modell und die Wahl der Parameter entsprach den eben dargestellten Festlegungen. Die höchste untersuchte Temperatur betrug $T^* = 0.4$ in reduzierten Einheiten, was in dem hier verwendeten Einheitensystem $T = \frac{0.4}{0.43} \cdot 1000 \text{ K} \approx 930 \text{ K}$ entspricht. Das Ergebnis $\nu_0^*(T = 0.4) = 21.27$ muss ebenfalls in unsere Einheiten umgerechnet werden, und es ergibt sich

$$\nu_0^{MD}(T = 930 \text{ K}) = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\epsilon}{m}} \nu^* = 5.46 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1} .$$

Dass dieser Wert etwa um den Faktor 5.5 größer als unsere Festlegung ist, muss bei der Auswertung der Zeitskalen bei den hier untersuchten Phänomenen beachtet werden.

In der Tabelle 3.4 sind noch einmal alle Materialparameter und auch die wichtigsten Modellparameter, welche im Verlauf des Kapitels erläutert wurden, zusammengefasst.

3.7.3 Messgrößen

Nachdem nun die konstanten Parameter der Simulationen festgelegt sind, beschreibt der folgende Abschnitt die zeitlich veränderlichen Messwerte des Systems.

Symbol	Bedeutung	Wert	Kap.
ν_0	Versuchsfrequenz	10^{13} s^{-1}	3.7.2
ϵ	Lennard-Jones Energie-Faktor	0.2 eV	3.7.2
m	Atommasse	$3.78 \cdot 10^{-26}$	3.7.2
σ	Lennard-Jones Länge	0.896	3.3.2
E_S^0	Sattelpunktenergie stabile Hops	-0.6 eV	3.3.2
f_{cs}	Skalierung bed. stabiler Hops	0.8	3.3.2
d_{min}^{ext}	minimale Hüpfweite extern	0.4	3.4.1
κ	Parabeldehnungsfaktor	1.5 eV	3.4.2
E_0^{ext}	Aktivierungsenergie-Offset ext.	0.2 eV	3.4.2
$(\Delta t)^{RBD}$	RBD-Zeitinkrement	$5 \cdot 10^{-14} \text{ s}$	3.5.6
k^{rot}	Iterationstiefe Rot.-Integration	2	3.5.6
k_{lead}	erlaubter Kamelvorsprung	10	3.6.2

Tabelle 3.4: Parameter und deren Werte, die für die Dauer einer Simulation konstant sind; im oberen Teil befinden sich materialspezifische Größen, und in den unteren beiden Blöcken sind Modellparameter aufgeführt. Der mittlere Block bezieht sich auf das KMC-Verfahren und der untere auf die RBD-Partikeldynamik.

Gesamtenergie

Die momentane Gesamtenergie des Systems ist die Summe über die momentanen Bindungsenergien E_b^j aller N Atome:

$$E = \sum_{j=1}^N E_b^j \quad (3.70)$$

Die einzelnen Bindungsenergien setzen sich, wie in Kapitel 3.3.2 dargestellt wurde, aus einem Bond-Counting-Anteil des eigenen und einem Lennard-Jones-Anteil des fremden Gitters zusammen (Gleichung 3.2). Für jedes Atom werden dabei alle Nachbarn mit einem Abstand bis zu $R \leq 2 \text{ LE}$ berücksichtigt.

Es ist eine Erfahrungstatsache, dass sich selbst überlassene Systeme einem Zustand niedrigerer freier Energie zustreben. Da diese jedoch an unserem System nicht zu messen ist, kann stattdessen die Gesamtenergie als Indikator dafür betrachtet werden, wie weit das System vom thermischen Gleichgewicht entfernt ist.

Gyrationsradius

Der sog. Gyrationsradius ist ein Maß für die Ausdehnung eines Körpers, und er soll hier die räumliche Ausdehnung aller N Atome des Systems ausdrücken. Mit den Ortsvektoren \underline{R}_j der Atome im Laborsystem definieren wir zuerst den Mittelpunktvektor des Gesamtsystems

$$\underline{C} := \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \underline{R}_j . \quad (3.71)$$

Der Gyrationsradius ist nun der mittlere quadratische Abstand der Atome vom Zentrum:

$$\underline{R}_g := \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\underline{R}_j - \underline{C}|^2} .$$

Bei der Messung wird aus Zeitgründen aber dessen Quadrat benutzt und der Ausdruck noch etwas umgeformt

$$\underline{R}_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |\underline{R}_j|^2 - |\underline{C}|^2 . \quad (3.72)$$

Diese Größe nimmt ein Minimum an, wenn die Atome eine Kugel bilden. Für unsere Konfigurationen ist das als gleichbedeutend mit dem Erreichen des thermischen Gleichgewichtes anzusehen. Eine exakte Kugelgestalt ist natürlich schon geometrisch nicht möglich, und außerdem treten immer thermische Fluktuationen um den Gleichgewichtszustand auf. Im Zuge vieler Simulationen hat sich immer wieder gezeigt, dass der Gyrationsradius gegenüber der Gesamtenergie deutlich geringeren Schwankungen unterliegt und sich deshalb besser zur Charakterisierung der Entfernung des Systems vom Gleichgewicht eignet.

Relative Partikel-Orientierung

Die Quaternionen $\mathbf{q}_I(t)$ bzw. $\mathbf{q}_{II}(t)$ geben die momentane Orientierung des Partikels (I) bzw. (II) im Laborsystem an. Wir suchen jetzt nach der Orientierung des Partikels (II) vom Koordinatensystem des Partikels (I) aus betrachtet. Wegen der Möglichkeit der Verkettung von Rotationen über das Produkt von Quaternionen (siehe (3.33)) führt der Weg von (I) mittels \mathbf{q}_I^{-1} über das Laborsystem und von dort mittels \mathbf{q}_{II} nach (II) und somit zur gesuchten Transformation

$$\mathbf{q}_{rel} = \mathbf{q}_{II} \mathbf{q}_I^{-1} . \quad (3.73)$$

Die gegebene Zeitabhängigkeit aller Quaternionen wurde hier der Übersichtlichkeit wegen nicht ausgeschrieben.

Um die in $\mathbf{q}_{rel} = [s_{rel}, \underline{v}_{rel}]$ gespeicherte gegenseitige Missorientierung der beiden Partikel deuten zu können, wählen wir die wegen (3.29) und (3.30) sofort verfügbare Darstellung mittels

$$\text{Drehachse } \underline{u} = \frac{1}{\sqrt{1 - s_{rel}^2}} \underline{v}_{rel} \quad \text{und} \quad \text{Drehwinkel } \psi = 2 \arccos(s_{rel}) .$$

Diese Darstellung hat noch einen Nachteil: Das Koordinatensystem, auf welches sich die Drehachse \underline{u} bezieht, ist das in Kapitel 3.2 definierte körperfeste System, bei dem die X-Achse mit der [110]-Richtung und die Z-Achse mit der [111]-Richtung des fcc-Gitters zusammenfallen. Diese Festlegung dient vor allem einer möglichst effizienten Speicherung und Positionsbestimmung der Atome auf den Gittern. Für eine Auszeichnung von Richtungen im Kristall ist sie jedoch unglücklich, da sie nicht der üblichen kristallographischen Norm entspricht. Deswegen werden wir die Koordinaten von \underline{u} noch ein letztes Mal so transformieren, dass die Richtung der Drehachse im Basisvektorsystem $\{\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3\}$ des kubischen Gitters ausgedrückt wird. Der Abbildung 3.1 auf Seite 30 ist zu entnehmen, dass der Übergang in das “XYZ“-System z.B. durch eine Drehung von $\phi = 45^\circ$ um \underline{a}_3 und anschließender Rotation um die neue “ \underline{a}'_1 -Richtung“ beschrieben werden kann. Bei der zweiten Rotation muss die \underline{a}_3 -Richtung in die Raumdiagonale des Würfels überführt werden, so dass für den zweiten Drehwinkel $\cos \theta = \sqrt{1/3}$ und $\sin \theta = \sqrt{2/3}$ gilt. Die Drehmatrix der geschilderten Rotation ergibt sich dann (mit $\psi = 0$) aus (3.24) und anschließender Transponierung, weil ja die umgekehrte Transformation geschehen soll. Daraus ergibt sich folgender Ausdruck für die gesuchte Darstellung der Drehachse:

$$\begin{pmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sqrt{1/2} & -\sqrt{1/6} & \sqrt{1/3} \\ \sqrt{1/2} & \sqrt{1/6} & -\sqrt{1/3} \\ 0 & \sqrt{2/3} & \sqrt{1/3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \end{pmatrix}. \quad (3.74)$$

Der so entstandene Vektor ist natürlich weiterhin normiert. Es wird bei der konkreten Analyse der Simulationsergebnisse im Kapitel 5 noch im Einzelnen notwendig sein, die Richtung $\underline{n} = (h', k', l')$ — so gut wie möglich — in *ganzzahlige* Miller-Indizes $[h \ k \ l]$ umzurechnen. Der dazu verwendete Algorithmus teilt den Richtungsvektor \underline{n} zunächst durch den Betrag seiner betragsmäßig kleinsten Komponente $n_s = \alpha$ und multipliziert ihn dann mit derjenigen ganzen Zahl $m \in \{1, \dots, 10\}$, für welche der “Fehler“

$$\Delta = \sum_{i=1}^3 |mn_i/|\alpha| - \text{rnd}(mn_i/|\alpha|)|$$

am kleinsten ist. Zuletzt werden die Komponenten dann gerundet, so dass

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \text{rnd}(mh'/|\alpha|) \\ \text{rnd}(mk'/|\alpha|) \\ \text{rnd}(ml'/|\alpha|) \end{pmatrix} \quad \text{mit} \quad \text{rnd}(z) = \begin{cases} \lfloor z - 0.5 \rfloor, & z < 0 \\ \lfloor z + 0.5 \rfloor, & \text{sonst} \end{cases}. \quad (3.75)$$

An dieser Stelle endet die Beschreibung des physikalischen Modells und der Arbeitsweise der wesentlichen Algorithmen. Das folgende Kapitel stellt die verschiedenen Simulationsprogramme und den prinzipiellen Ablauf einer Simulation vor.

Kapitel 4

Das Simulationsverfahren

Dieses Kapitel stellt zunächst die während meiner Arbeit entstandenen Simulationsprogramme vor, erklärt deren prinzipielle Arbeitsweise und beschreibt die grundsätzlichen Abläufe bei einer einzelnen Simulation. Die Aufteilung auf mehrere unabhängige Programme erfolgte vor allem wegen der Überschaubarkeit und auch wieder aus Effizienzgründen. Der Funktionsumfang der Programme ist ähnlich, doch das Simulationsprinzip unterscheidet sich stark:

Programm A) Vollständiges KMC-RBD-Hybridverfahren

- Zwei unabhängige, unendlich ausgedehnte Gitter
- Anfangskonfiguration über vordefinierte geometrische Formen (Aufruf-Parameter bzw. Steuerungsdatei) oder Schnappschuss-Datei A
- erzeugt Messdatei, 3D-Einzelbilder, Histogramme, Schnappschuss-Datei 'A'

Programm B) KMC-Verfahren, 2 Gitter

- Zwei unabhängige, endliche Gitter mit fester Orientierung
- Anfangskonfiguration über vordefinierte geometrische Formen (Aufruf-Parameter bzw. Steuerungsdatei) oder Schnappschuss-Datei A/B
- erzeugt Messdatei, 3D-Einzelbilder, Histogramme, Schnappschuss-Datei 'B'

Programm C) KMC-Verfahren, 1 Gitter

- Anfangskonfiguration über vordefinierte geometrische Formen (Aufruf-Parameter) oder Schnappschuss-Datei A/B/C
- generiert möglichst genaues "Abbild" der Eingabe-Konfiguration
- erzeugt Messdatei, 3D-Einzelbilder, Histogramme, Schnappschuss-Datei 'C'

Das typische Vorgehen ist ein Beginn mit Programm (A), welches auf jedem Gitter jeweils eine Vollkugel mit gegebenem Radius erzeugt. Nach ausreichend langer Simulation, z.B. bis zum “Einrasten“ in einer unveränderlichen Orientierung, oder wenn bereits ein deutlicher Hals zwischen den Partikeln gewachsen ist, wird ein Schnappschuss ‘A’ des Gesamtsystems erstellt. Mit diesem kann die “eingefrorene“ Simulation dann mit Programm (B) oder (C) fortgesetzt werden, je nachdem, ob die ggf. noch vorhandene Korngrenze beibehalten werden soll oder nicht. In beiden Fällen wird die globale RBD-Partikeldynamik zugunsten einer um den Faktor 1000 gesteigerten Simulationsgeschwindigkeit ausgelassen.

Was die Schnappschuss-Dateien betrifft, gibt es eine “Aufwärtskompatibilität“, d.h. jedes Programm kann seine eigenen und die Ausgabe-Dateien des darüberstehenden Programmes als Input verarbeiten. Somit können ordentlich beendete Simulationen immer wieder fortgesetzt werden. Außerdem werden Schnappschüsse in einem regelmäßigen Sicherheits-Intervall erzeugt, um den Zeitverlust bei ungewolltem Programmabbruch gering zu halten.

4.1 Erzeugen der Anfangskonfiguration

Die Anfangskonfiguration einer Simulationsreihe wird durch Vorgabe von geometrischen Formen und deren Dimensionen festgelegt. Zur Zeit möglich sind Vollkugeln (Radius R), Hohlkugeln (innerer und äußerer Radius), Vollzylinder (Radius, Länge), Quader (3 Kantenlängen) und “Zigarren“ (Vollzylinder mit abgerundeten Enden). Durch Verwendung einer Steuerungsdatei können die genannten Objekte beliebig kombiniert werden, um zum Beispiel eine Kette von Kugeln zwischen zwei ausgedehnten, parallelen Wänden zu konstruieren.

In dieser Arbeit werden als Ausgangskonfiguration ausschließlich zwei gleich große Vollkugeln verwendet. In der Realität werden die in Kontakt tretenden Primärpartikel i.a. *nicht* gleich groß sein, was nach Abschnitt 2.1.2 zu einem weiteren Massenfluss vom kleinen zum großen Partikel führt. Die angenommene Ausgangssituation stellt also ein labiles Gleichgewicht dar. Die Simulationen werden tatsächlich alle mit der Zeit die Ausbildung einer leicht gekrümmten Korngrenze zeigen, die zu einer mehr oder weniger schnellen Ostwald-Reifung führt. Somit geht der hier betrachtete Sonderfall der Ausgangskonfiguration sehr wohl in eine realistische Entwicklung über, wenn der Größenunterschied der zu simulierenden Ausgangspartikel hinreichend klein ist. Unter diesen Voraussetzungen stellt sich u.a. die spannende Frage, ob das Radienverhältnis der Partikel sogar noch über den kritischen Wert (2.15) ansteigen kann, was ein vollständiges Entfernen der Korngrenze aus dem System ermöglichen würde. Wenn das der Fall ist, heißt das, dass in unserem Modell Korngrenzen entstehen können, für die das kritische Anfangsverhältnis $(R_i/r_i)_{\text{crit}} = 1$ ist.

Die Simulationsprogramme sind natürlich prinzipiell ohne Weiteres dazu in der Lage, den Fall verschieden großer Primärpartikel systematisch zu untersuchen.

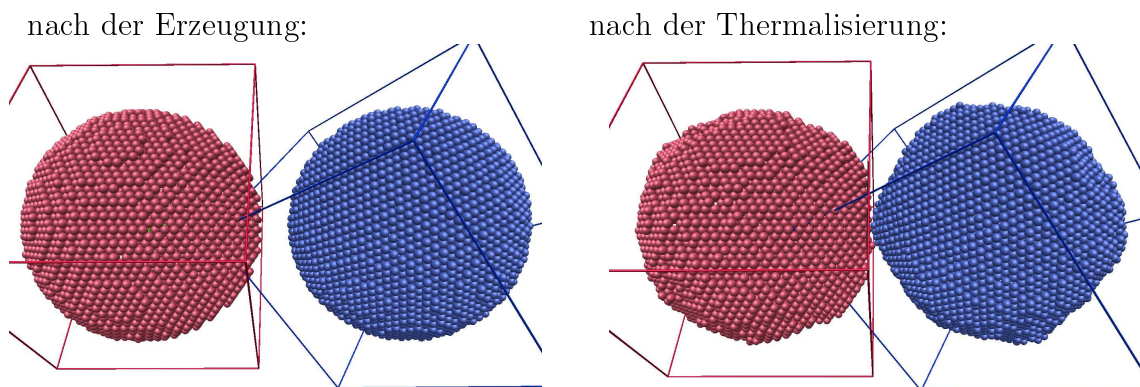


Abbildung 4.1: Da die als Kugeln (hier $R = 15$) konstruierten Ausgangspartikel (links) noch keine realistische Gestalt haben, werden sie unabhängig voneinander in einer ersten Simulation der gegebenen Temperatur $T = 950$ K ausgesetzt, wodurch sich ihre Oberflächenbeschaffenheit deutlich ändert (rechts). Die Kanten der die Partikel umschließenden Quader sind parallel zu den Koordinatenachsen der körperfesten Bezugssysteme und veranschaulichen daher die Orientierung der Gitter.

Erzeugung und Thermalisierung der Partikel

Entsprechend der Parametervorgabe werden die geometrischen Formen durch Auffüllen des Gitters mit identischen Atomen bis zur gewünschten Dimension erzeugt. Das geschieht zunächst für beide Gitter unabhängig voneinander. Um die realistische Ausgangssituation der sich in einer Umgebung mit vorgegebener Temperatur spontan treffenden Partikel besser nachzubilden, werden die beiden Cluster daraufhin (weiter unabhängig voneinander) der eingestellten Temperatur ausgesetzt. Es wird dazu jeweils eine KMC-Simulation von einer Dauer $\propto R^2$ ausgeführt, bei der sich die für die gewählte Temperatur charakteristische Oberflächenbeschaffenheit ausbilden kann. Da wir eine hohe Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes verwenden, werden die nach der Konstruktion perfekt ebenen Facetten (besonders bei großen Partikeln) dadurch deutlich rauer, und deren gesamte Gestalt weist thermische Verformungen auf (Abbildung 4.1).

Anhand dieses Anfangszustandes werden die Schwerpunkte (3.43) und die Trägheitstensoren (3.48) der Cluster berechnet.

Initialisierung der RBD-Zustandsvariablen

Als nächste Vorbereitung auf die eigentliche Simulation werden die Zustandsvariablen der Starrkörper-Dynamik (Tabelle 3.2 auf Seite 66) initialisiert. Die dynamischen Variablen sind zu Beginn alle Null:

$$v_{I/II}(t=0) = \omega_{I/II}(t=0) = \dot{v}_{I/II}(t=0) = \dot{\omega}_{I/II}(t=0) = 0.$$

Die Lage und die Orientierung der Partikel können durch Eingabeparameter vorgegeben werden, doch wir haben für die statistischen Studien im nächsten Kapitel grundsätzlich folgendes Vorgehen benutzt: Die Anfangsorientierung des Partikels (I)

war identisch mit dem Laborsystem, und die des Partikels (II) zufällig. Dazu benutzen wir die Parametrisierung (3.24) nach Euler-Winkeln und drei Zufallszahlen $z_i \in [0, 1]$:

$$\mathbf{q}_I(t=0) = [1, 0, 0, 0] , \quad \mathbf{q}_{II}(t=0) = \mathbf{q}^{\text{Euler}}(z_1\pi, z_2\pi, z_3\pi) ,$$

wobei die Umwandlung von Euler-Winkeln in ein Quaternion nach (3.35) geschieht. Die thermalisierten und orientierten Partikel werden dann entlang der x-Achse des Laborsystems so lange einander bis auf den Abstand d angenähert,

$$\underline{C}_I(t=0) = \begin{pmatrix} -d/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} , \quad \underline{C}_{II}(t=0) = \begin{pmatrix} +d/2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ,$$

bis anziehende Kräfte (3.42) einsetzen.

Diese Konstruktion der Ausgangskonfigurationen (Orientierung von Partikel (I) und Achse durch Schwerpunkte konstant im Laborsystem) bedeutet, dass der anfängliche Berührungspunkt der Partikel immer in der gleichen kristallographischen Richtung ($\langle 110 \rangle$) des Partikels (I) liegt. Eine gedachte ebene Korngrenze senkrecht zur Schwerpunktsachse wäre also immer eine $\{110\}$ -Ebene des Partikels (I). Inwieweit hierdurch eine ungewollte Einschränkung der Allgemeinheit der statistischen Studie erfolgt ist, wird im späteren Verlauf noch diskutiert.

Als letzter Vorbereitungsschritt müssen noch *alle* Prozesse, interne und externe, und deren Raten neu bestimmt werden.

4.2 Hybride KMC-RBD-Simulation (A)

Wie bereits in Kapitel 3.6 beschrieben, existiert im derzeitigen Implementationsstadium noch eine übergeordnete Koordination aller Abläufe in einer Schleife. Im Prinzip sind die einzelnen Bestandteile jedoch bereits für eine Parallelisierung des Algorithmus konzipiert. Das manifestiert sich in der Umsetzung der fundamentalen Einheiten wie *Gitter*, *Atom* oder *Cluster* als Instanzen von Klassen. Die Hauptaufgaben der zentralen Steuerung liegen in der Bildung der Gesamtrate, der Auswahl eines neuen Prozesses, der Zeitsynchronisation und der Aufnahme von Messwerten. Bei den Interaktionen *zwischen* den Partikeln, wie z.B. der Bestimmung von externen Prozessen und deren Raten oder der Berechnung von Kräften und Drehmomenten, nehmen die Cluster selbständig Kontakt zueinander auf. Und auch wenn der in Kap. 3.5.6 beschriebene RBD-Algorithmus nach einem streng linearen Schema abzulaufen scheint, so ist doch bereits an einigen Stellen auf gute Ansatzpunkte zur Parallelisierbarkeit hingewiesen worden.

Die Bestandteile der Hauptschleife sind:

1. Berechnung der Gesamtrate des Systems
2. Zufällige Auswahl eines Prozesses und Ausführung dessen

3. Bestimmung des KMC-Zeitinkrementes
4. Aktualisierung der Trägheitstensoren, falls RBD-Schritte notwendig
5. Ausführung der notwendigen Anzahl von RBD-Schritten
6. Neuberechnung aller externer Raten, falls RBD erfolgt
7. Aufnahme von Messwerten (wenn Intervall erreicht)
8. ggf. Ausgabe von 3D-Bild, Gesamtzustand-Schnappschuss, E_a -Histogramm
9. Überprüfung der Integrität

Der letzte Punkt beinhaltet vor allem eine Prüfung, ob die beiden Partikel noch in Sichtweite sind. Wenn nicht, wird die Simulation sofort abgebrochen. Ansonsten ist das Ende einer Simulation nur durch die Vorgabe der Anzahl auszuführender KMC-Prozesse festgelegt. Die bisherige Implementation einer automatisierten Erkennung des Gitter-Einrastens arbeitet noch nicht zuverlässig genug und wurde deshalb nicht genutzt.

4.3 KMC-Simulation bei festgehaltener Gitterorientierung (B/C)

Es wird sich im nächsten Kapitel zeigen, dass ein ganz typisches Merkmal der zeitlichen Entwicklung unserer Systeme in der Aufteilbarkeit in zwei charakteristische Sinterphasen besteht: Eine Orientierungs- und eine Verschmelzungsphase. Der Übergang ist mehr oder weniger abrupt und endet mit einer für die restliche Zeit fixierten Ausrichtung der beiden Gitter. Der danach beschleunigt wachsende Sinterhals verstärkt diese Verbindung zunehmend. Diese Beobachtung hat mich dazu veranlasst, ein weiteres, für diese zweite Phase optimiertes Simulationsprogramm zu entwickeln. Das Programm "B" verzichtet nicht nur ganz auf die RBD-Dynamik, sondern benutzt auch eine von der des Programmes "A" sehr verschiedene Repräsentation des Systems. Hier wurde nun der Geschwindigkeit die höchste Priorität eingeräumt, wodurch viele Ansätze des objektorientierten Hybrid-Programmes aufgegeben werden mussten. Die Atome haben keine eigene Identität mehr, sondern existieren nur noch implizit durch die Eigenschaft "besetzt" der Gitterplätze. Die — prinzipiell noch vorhandenen — zwei Gitter sind jetzt fest verbunden, und daher können *alle* N -Nächste-Nachbar-Plätze im vereinigten "CSL"-Übergitter schon am Anfang referenziert werden. Das Programm geht sogar noch einen Schritt weiter und berechnet alle möglichen Bindungsenergie-Beiträge schon im voraus. Deswegen läuft die Energiebestimmung jetzt tatsächlich auf ein reines "bond-counting" hinaus. Die Regeln für mögliche externe bzw. interne Hops und deren Raten sind natürlich unverändert gültig.

Durch die beschriebenen Modifikationen erreicht das Programm (B) eine gegenüber (A) etwa um den Faktor 1000 bis 1500 gesteigerte Simulationsgeschwindigkeit. Wegen der Konstanz des mittleren stochastischen Zeitinkrements über sehr lange Zeit ist die simulierbare Eigenzeit des Systems um den gleichen Faktor vergrößert.

KMC-Simulation auf einzeltem Gitter (C)

Die dritte Variante “C” des Simulationsprogrammes ist nur für eine ganz bestimmte Gruppe von Ausgängen der Orientierungsphase bestimmt, nämlich für diejenigen, bei denen die beiden Gitter zur nahezu vollständigen Deckungsgleichheit gelangen. Mit anderen Worten simuliert es einen fcc-Kristall ohne Korngrenze oder sonstigen Volumendefekt, und entsprechend wird auch nur ein einziges Gitter implementiert. Der besondere Sinn dieses Derivates besteht nun darin, dass eingefrorene Zustände sowohl von Programm (A), als auch von Programm (B) eingelesen werden können. Diese werden zunächst doch auf zwei Gittern rekonstruiert. Danach versucht ein Algorithmus, jeden Gitterplatz des Gitters (II) eindeutig auf den nächstgelegenen Bindungsplatz des Gitters (I) abzubilden. In einem zweiten Schritt wird dann versucht, alle Atome entsprechend von Gitter (II) auf (I) überzusiedeln. Verständlicherweise können dann Konflikte mit bereits vorhandenen Atomen auftreten, wenn die Annahme der Gitter-Koinzidenz im eingefrorenen Zustand nicht gut genug erfüllt war.

An dieser Stelle endet die Beschreibung des Simulationsverfahrens, und die folgenden Kapitel beschäftigen sich mit der Analyse der Simulationsergebnisse in den beiden charakteristischen Phasen des Sintervorgangs.

Kapitel 5

Die Orientierungsphase

Es war natürlich keine besonders große Überraschung aber dennoch eine Freude zu sehen, wie sich die ersten Partikel, die aufeinander losgelassen worden sind, verhielten: Wie erwartet drehten sie sich kurz gegeneinander, verharrten kurz, rollten dann in einer ganz anderen Richtung kurz aufeinander ab, blieben aber ständig in Kontakt. Dieses Spiel wiederholte sich mehrfach, und es war die ganz konkrete momentane Form bzw. Beschaffenheit der kleinen Berührungsfläche beider Partikel, die über die nächsten Bewegungen entschied. Manchmal war es ein einziges Atom, welches durch seinen Sprung die derzeitige Bewegung abbremste oder den Weg für eine kleine Neuausrichtung freigab.

Lange dauerte dieses Spiel aber nicht, denn sobald die beiden Körner einen “gefälligen” Kontakt gefunden hatten, der wegen der größeren Kontaktfläche auch etwas länger andauerte, sammelten sich sofort immer mehr Atome in dem noch spitzen Zwickel, weil sie dort besser koordiniert waren als auf der freien Kugeloberfläche. Dadurch wuchsen aber auch die Kontaktfläche und damit die Barriere für eine erneute Umorientierung weiter an. Es ist klar, dass diese “positive feedback loop” schnell eine sehr stabile Konfiguration herbeiführt. Ab diesem Moment ist also mit keiner weiteren Verdrehung der ehemals getrennten Partikel zu rechnen, und das stetige Verschmelzen zu einem einzigen großen Partikel beginnt.

Folglich liegt es tief in der Natur des untersuchten Phänomens, den gesamten Prozess in zwei charakteristische Phasen aufzuteilen: Die Orientierungsphase, welche in diesem Kapitel behandelt wird, und die im nächsten Kapitel untersuchte Verschmelzungsphase.

5.1 Qualitative Beobachtungen

Um das in der Einleitung mit Worten beschriebene Verhalten der gegenseitigen Umorientierung der Partikel genauer analysieren zu können, messen wir deren momentane relative Orientierung wie in Abschnitt 3.7.3 hergeleitet anhand einer Drehachse $\underline{v} = (h', k', l')$ und eines Drehwinkels ψ . Diese beiden Parameter definieren diejenige Rotation, welche das Koordinatensystem des Gitters von Partikel (I) in das von Partikel (II) transformiert.

Die Abbildung 5.1 zeigt den zeitlichen Verlauf $\psi(t)$ des relativen Drehwinkels der beiden Partikel am Beispiel einer typischen Simulation. Zusätzlich sind für drei Zeitpunkte Momentaufnahmen der Berührungsstelle dargestellt. Das auffälligste Merkmal des Kurvenverlaufs ist der deutlich lokalisierte Zeitpunkt $t_{\text{ori}} = 14.3 \text{ ns}$, zu welchem die beiden Gitter offensichtlich fest einrasten. Vorher ist eine Abfolge von Winkeländerungen und kurzen Plateaus (t in den Bereichen $[6 \text{ ns}, 9 \text{ ns}]$, $[11 \text{ ns}, 12 \text{ ns}]$ und $[13 \text{ ns}, 14 \text{ ns}]$) zu erkennen. Diese Zeitspannen waren wohl für die jeweilige *Konstellat*ion zu kurz, um das Heranwachsen eines hinreichend stabilisierenden Halses zuzulassen.

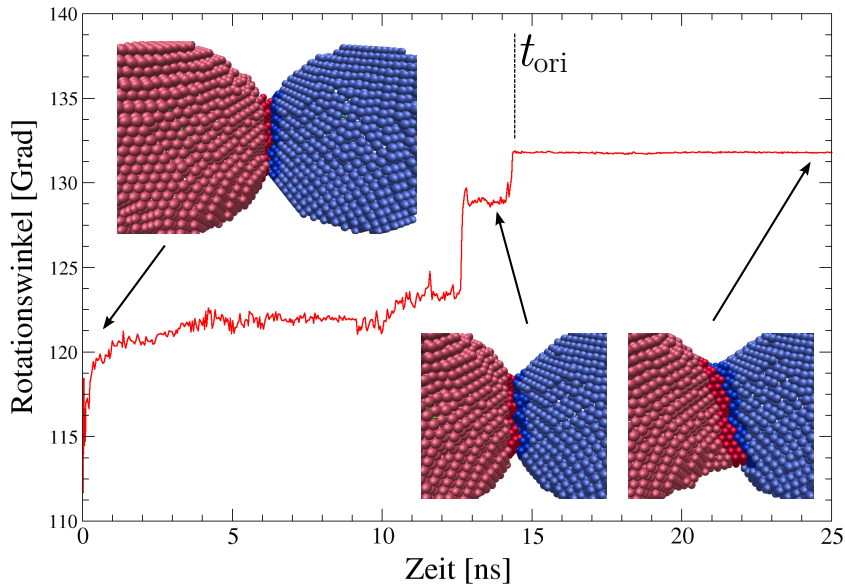


Abbildung 5.1: Der Verlauf des relativen Rotationswinkels der Gitter beider Partikel zeigt deutlich den Zeitpunkt $t_{\text{ori}} = 14.3 \text{ ns}$, zu welchem die Gitter fest einrasten. An den drei Momentaufnahmen der Berührungsfläche ist zu erkennen, dass erst ab diesem Moment das Halswachstum einsetzt.

Die Drehwinkel der Umorientierungsphasen liegen hier zwischen etwa 2° und 12° , was ein typischer Wertebereich ist. In seltenen Fällen sind jedoch auch deutlich größere Winkel über 90° zu beobachten. Bei der gezeigten Kurve ist aber zu beachten, dass die aufgetragene Größe, $\psi(t)$, nur einer von den beiden Parametern ist, welche die relative Orientierung der Partikel beschreiben. I.a. gehört zu jedem Datenpunkt der Kurve eine *andere* Drehachse $\underline{v}(t)$. Theoretisch ist es sogar möglich,

dass eine sich hier als Plateau darstellende Zeitspanne tatsächlich doch eine Umorientierung beinhaltet, weil sich die Drehachse stetig ändert. Diese Situation ist jedoch so unwahrscheinlich, dass wir sie hier nicht in Betracht ziehen müssen. Von großer Bedeutung ist die konkrete Richtung der Drehachse allerdings ab dem Zeitpunkt t_{ori} , und in fast allen durchgeführten Simulationen galt auch $\underline{v}(t \geq t_{\text{ori}}) = \text{const.}$ Die Tupel $\{\underline{v}, \psi\}$ ($t \geq t_{\text{ori}}$) werden im folgenden Abschnitt dazu verwendet, eine eindeutige Klassifizierung der eingenommenen Orientierung vorzunehmen.

Ein Vergleich der ersten mit der zweiten Momentaufnahme, welche ca. 1 ns nach dem ersten Kontakt der Partikel bzw. kurz vor Ende der Orientierungsphase entstanden sind, bestätigt, dass die Berührungsfläche am letzten Zwischenplateau etwas größer ist als zu Beginn der Simulation. Dieses kann am besten an der Farbgebung der einzelnen Atome abgelesen werden, wobei der Farbton wieder die momentane Partikelzugehörigkeit angibt. Die Atome mit stärkerer Farbsättigung erfahren aber im Gegensatz zu den übrigen einen nichtverschwindenden Anteil ihrer Bindungsenergie durch Atome des jeweils anderen Partikels (rechter Summand von (3.2) auf Seite 35). Somit ist die Anzahl dunkel gefärbter Atome ein Maß für die Ausdehnung der Berührungsfläche.

Die Gegenüberstellung von zweiter und dritter Momentaufnahme in Abbildung 5.1 zeigt dann, dass erst am Ende ein deutlich ausgeprägter Sinterhals existiert und validiert damit die Annahme, dass erst nach Abschluss der Orientierungsphase ein Halswachstum einsetzt. Diese Schlussfolgerung ist natürlich vor allem deswegen richtig, weil zwischen der zweiten und der dritten Momentaufnahme weniger Zeit vergangen ist als zwischen den ersten beiden.

5.2 Dauer der Orientierungsphase

Die bisherigen Beobachtung zum Verhalten zweier frei beweglicher Nanopartikel im losen Kontakt, vor allem die klare Abgrenzung des Sintervorganges in zwei charakteristische Phasen, werfen sofort eine zentrale Frage auf, deren Beantwortung als ein Hauptanliegen meiner Arbeit bezeichnet werden kann: Wie sind die charakteristischen Zeiten der beiden Phasen, und wie hängen diese von der Größe der Partikel ab? Die Dauer der zweiten Phase, die gemeinhin als *Relaxationszeit* bezeichnet wird, zeigt zusätzlich eine starke Abhängigkeit von der am Ende der ersten Phase eingenommenen Orientierung. Deswegen ist der Verschmelzungsphase das komplette nächste Kapitel gewidmet.

Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel beschrieben, kann das Schicksal der Partikel während der gegenseitigen Ausrichtung aufeinander von wenigen einzelnen Atomen abhängen. Deren Bewegungen sind aber durch die Modellierung mittels der Monte-Carlo-Methode für das individuelle Atom rein zufällig, so dass auch die spontane Umorientierung der Körner dem Zufall unterliegt, obwohl deren Umsetzung mit dem RBD-Algorithmus streng deterministisch ist. An dieser Stelle kann also durchaus die Idee aufkommen, auch die Gitterneuausrichtung durch einen zufälligen instantanen Vorgang, d.h. einen Markov-Prozess, umzusetzen. Die Bestim-

mung der jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten wäre dabei jedoch eine große Herausforderung.

Die beschriebene, sehr einflussreiche Zufallskomponente hat nun zur Folge, dass der Ausgang einiger weniger Simulationen keine sicheren quantitativen Aussagen erlaubt. Daher und aufgrund der Verfügbarkeit der notwendigen Rechenkapazitäten haben wir uns dazu entschieden, die Untersuchung anhand einer Statistik aus vielen unabhängigen Simulationen vorzunehmen.

Nun sind aber Rechenkapazitäten und die Zeit bekannter Maßen begrenzt, und da wir uns ja im Besonderen für die Abhängigkeit der charakteristischen Zeiten und Orientierungen von der Partikelgröße interessieren, mussten folgende Parameter der Versuchsreihen gegeneinander abgewogen werden:

- Wertebereich der Partikelradien
- Anzahl verschiedener Partikelradien
- Umfang (simulierte Zeit) pro Simulation
- Anzahl an Simulationen pro Partikelradius

Der erste Punkt fällt insofern etwas aus der Reihe, als dass der Rechenaufwand in Abhängigkeit des Partikelradius ein Potenzgesetz ist, für das wir — zumindest was die Relaxationszeit betrifft — aufgrund der Kontinuumstheorie (Kapitel 2.1) einen Exponenten von ≈ 4 erwarten. Die anderen drei Parameter gehen dagegen offensichtlich linear in den Gesamtaufwand ein. Für die erste und umfangreichste Versuchsreihe habe ich als maximalen Radius $R_{max} = 13$ gewählt, bei welchem der Rechenaufwand pro Hybrid-Simulation bereits bei ca. 2 Tagen liegt. Zugunsten einer besseren Statistik bei festem Partikelradius haben wir uns mit vier verschiedenen Partikelradien begnügt. Da sich schon früh abzeichnete, dass auch die mittlere Orientierungszeit mit dem Partikelradius ansteigt, ist der Umfang der einzelnen Simulationen an diesen angepasst worden. In der Tabelle 5.1 sind die Parameter für die Versuchsreihen zur Bestimmung der mittleren Orientierungszeit und die dafür benötigten Rechenzeiten angegeben.

Radius	R = 7	R = 9	R = 11	R = 13
Atome/Partikel	2071	4213	7883	13045
KMC-Schritte/Sim.	200 000	300 000	500 000	500 000
Reale Zeit/Sim.	≈ 40 ns	≈ 42 ns	≈ 50 ns	≈ 50 ns
Rechenzeit/Sim.	9 Std.	17 Std.	35 Std.	2 Tage
Anzahl Simulationen	1010	287	750	1289
davon ausgewertet	849	202	360	822

Tabelle 5.1: Wahl der Parameter für die Simulationsreihen zur mittleren Orientierungszeit

Addiert man die vier Produkte aus Simulationsanzahl und benötigter Rechenzeit pro Simulation, so ergibt sich eine Gesamtrechenzeit von ca. 4350 Tagen. Dass wir die Untersuchung aber in deutlich weniger als 12 Jahren durchführen konnten, liegt an zwei Umständen: Dank des verfügbaren Rechenclusters konnten stets ca. 10 bis 20 Simulationen parallel ablaufen, und dann habe ich noch die im Folgenden präsentierte Tatsache genutzt, dass viele Partikel nur sehr kurze Zeit nach dem ersten Kontakt bereits eine feste Orientierung eingenommen hatten. Bei regelmäßigen Kontrollblicken in die laufenden Simulationen habe ich diese in dem Fall eindeutig stabiler Orientierung sofort vorzeitig beendet.

Die Tatsache, dass nicht alle Simulationen jeder Reihe ausgewertet wurden, hat zwei Ursachen: Zum einen sind von den anfangs durchgeführten Simulationen nicht alle Daten erhalten geblieben, die zu der hier präsentierten Auswertung benötigt werden, und zum anderen gab es ab und zu Simulationen, bei denen der Zeitpunkt t_{ori} nur sehr schlecht auszumachen war. Das bedeutet aber *nicht*, dass in all diesen Fällen die Orientierungsphase bis zum Ende der Simulation noch nicht abgeschlossen war. Das war nur in weniger als 1% aller Simulationen der Fall.

Ein wichtiger Simulationsparameter ist bisher noch nicht erwähnt worden, die Temperatur. Natürlich ist auch die Temperaturabhängigkeit der untersuchten Größen von starkem Interesse, doch angesichts des geschilderten Rechenaufwandes der Simulationen, konnten wir die Temperatur nicht auch noch variieren. Darüber hinaus wird der verwendete Hybrid-Algorithmus, wie in Abschnitt 3.6.2 erläutert, mit sinkender Temperatur immer ineffizienter, weswegen wir für alle Simulationen ein konstantes $T = 950 \text{ K}$ knapp unterhalb des kritischen Wertes (siehe dazu Abschnitt 3.7.2) gewählt haben.

Was die Konstruktion der Anfangskonfiguration jeder Simulation anbelangt, so wurde, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, einem Partikel eine zufällige Orientierung vorgegeben.

Die Abbildung 5.2 zeigt die Verteilung der — individuell nach Augenmaß — für jede Simulation ermittelten Orientierungszeiten t_{ori} anhand zweier Histogramme für $R = 7$ (links) und $R = 13$. Es fällt zunächst auf, dass die Zählraten längerer Zeiten in der groben Rasterung prinzipiell monoton abfallen, wir haben es hier also mit sehr “schiefen“ Dreiecksverteilungen zu tun. Dieses gilt genauso für die anderen beiden Partikelradien, wobei dort die Statistik wegen der kleineren Zahl an Simulationen schlechter ist. Aufgrund der Monotonie bei der gewählten Auflösung, die bei den kleinsten Partikeln am stärksten ausgeprägt ist, wurde für das jeweils erste Zeitintervall ein eigenes Histogramm erstellt (Insets der Abbildungen). Anhand dieser sind die Maxima der ermittelten Verteilungen, d.h. die *Erwartungswerte* der Orientierungszeit, als $\approx 0.4 \text{ ns}$ bei $R = 7$ und $\approx 0.5 \text{ ns}$ bei $R = 13$ abzuschätzen. Für eine genauere Ermittlung dieser Werte anhand einer weiteren Verfeinerung der Histogramme reicht die Anzahl der Zählungen nicht mehr aus, und die entsprechenden Werte 0.3 ns und 0.25 ns für $R = 9$ bzw. $R = 11$ sind aus diesem Grund noch unsicherer. Anhand der Angaben in Tabelle 5.1 läßt sich noch errechnen, dass innerhalb dieser erwarteten Orientierungszeiten auf beiden Partikeln insgesamt “nur“ etwa 2000 bis 5000 Hops stattgefunden haben.

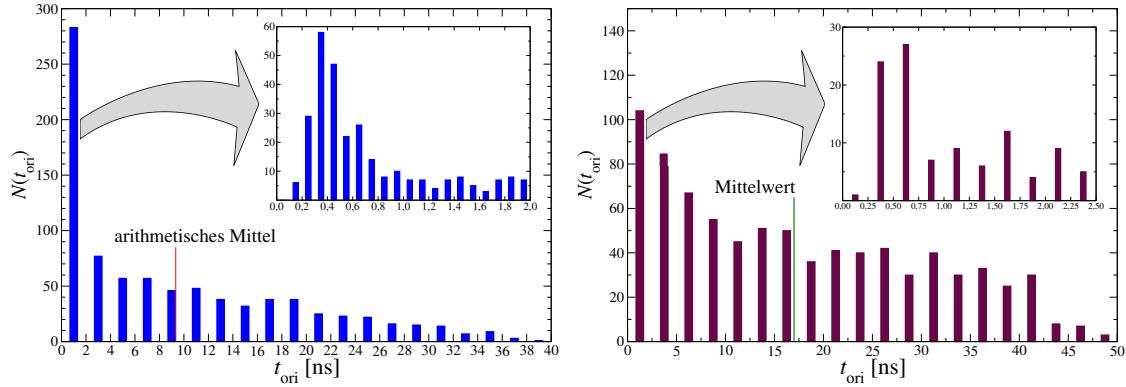


Abbildung 5.2: Histogramme der Orientierungszeiten für Partikel der Radien $R=7$ (links) und $R=13$, bei welchen wegen der offensichtlichen Asymmetrie das jeweils erste Intervall noch einmal mit einer Verfeinerung des Zeitrasters ausgewertet und als eigenes Histogramm eingezeichnet wurde. Bei beiden Versuchsreihen zeigt sich daran eine große Diskrepanz zwischen dem Maximum der Verteilung (≈ 0.5 ns) und den arithmetischen Mittelwerten (9.3 ns bzw. 17.3 ns) aller ermittelter Zeiten.

Für jede Partikelgröße ist aus allen gemessenen Zeiten t_{ori} der arithmetische Mittelwert berechnet und in die Histogramme der Abbildung 5.2 eingezeichnet worden. Dass diese Zahlen, $\bar{t}_{\text{ori}}(R=7) = 9.3$ ns und $\bar{t}_{\text{ori}}(R=13) = 17.3$ ns um den Faktor 23 bzw. 35 größer als die jeweiligen Erwartungswerte sind, zeigt noch einmal deutlich, wie stark unsymmetrisch die Verteilungen sind. Die gemittelten Orientierungszeiten aller vier Versuchsreihen sind in der Abbildung 5.3 aufgetragen. Als Abszisse ist jedoch nicht der Radius selbst, sondern die dritte Wurzel aus der Anzahl an Atomen pro Ausgangspartikel gewählt worden, da diese Zahl die Systeme besser charakterisiert. Der nominelle Partikelradius ist nämlich genau genommen der Radius der Kugel, welche alle diejenigen fcc-Gitterplätze einschließt, auf denen Atome sitzen. Aufgrund der Rasterung des Raumes durch das Gitter sind das “Volumen“ bzw. die “Masse“ der Partikel natürlich beides unstetige Funktionen der Größe “Radius“.

Um einen Eindruck von der Vertrauenswürdigkeit der dargestellten Mittelwerte zu bekommen, wurden zusätzlich folgende Größen in das Diagramm eingezeichnet: Die Intervalle $\bar{t}_{\text{ori}} \pm 2\sigma_R$ (braune Balken), die Intervalle $\bar{t}_{\text{ori}} \pm 2\sigma_R/\sqrt{N_{\text{Proben}} - 1}$ (rote Balken), die Mediane (0.5-Quantile) der Verteilungen und die jeweilige maximal simulierte Realzeit. Arithmetisch sind die σ_R die Standardabweichungen der Stichproben und somit Schätzwerte der wahren Standardabweichungen. Diese dürfen aber aufgrund der Tatsache, dass die t_{ori} stark unsymmetrisch verteilt sind, nicht als Konfidenzintervalle der Wahrscheinlichkeit tatsächlich benötigter Orientierungszeiten interpretiert werden. Das wird an der Lage der Mediane (Sterne) deutlich, denn definitionsgemäß liegt jeweils genau die Hälfte aller Messwerte unter bzw. über diesen. Die roten Balken sind die Standardabweichungen der geschätzten Mittelwerte und somit ein Maß für deren Unsicherheit.

Anscheinend ist die Statistik gut genug, um einen linearen Fit der vier Mittelwerte zusammen mit dem Ursprung zu motivieren. Der daraus resultierende Zusam-

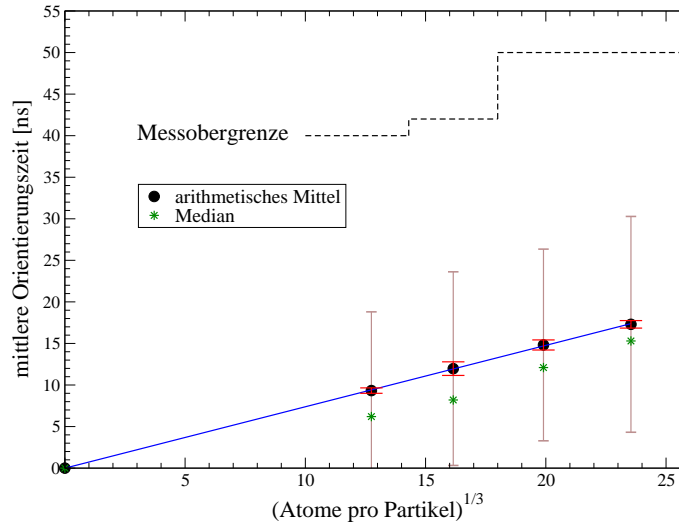


Abbildung 5.3: Die gemittelten Orientierungszeiten der Versuchsreihen mit verschiedenen Partikelradien sind hier über der dritten Wurzel aus der Anzahl an Atomen pro Ausgangspartikel aufgetragen, da dadurch die Systeme genauer charakterisiert sind. Die braunen Fehlerbalken sind die Standardabweichungen 2σ , die roten Balken deuten die Messunsicherheit an, und die Sterne sind die Mediane der Verteilungen. Die blaue Gerade ist der lineare Fit der arithmetischen Mittelwerte einschließlich des Ursprungs. Anhand der Lage der Messobergrenze kann davon ausgegangen werden, dass der Fehler durch die Endlichkeit der simulierten Zeit sehr klein ist.

menhang

$$t_{\text{ori}}(R) = (0.739 \pm 0.006) \text{ ns} \cdot R \quad (5.1)$$

bestätigt das lineare Verhalten, da die statistische Unsicherheit des Faktors bei nur 0.8% liegt und die entsprechende Gerade fast zentral durch alle Messunsicherheiten der Mittelwerte verläuft.

Der große Abstand der in der Abbildung als Messobergrenze bezeichneten maximal simulierten Realzeit deutet noch einmal an, dass der zu erwartende Fehler durch zu früh abgebrochene Simulationen ebenfalls sehr klein sein dürfte. Was den konkreten Wert 0.74 ns des Proportionalitätsfaktors anbelangt, so darf nicht vergessen werden, dass der KMC-Teil der synchronisierten Zeitachse im Hybrid-Verfahren u.a. von der Wahl der Versuchsfrequenz abhängt, die eine Materialkonstante mit einer Streuung über mindestens eine Größenordnung ist (siehe Kapitel 3.7.2). Einen noch wesentlich größeren Einfluss auf die Häufigkeit der Diffusionsprozesse hat jedoch die Temperatur, so dass von einer starken Temperaturabhängigkeit des ermittelten Faktors ausgegangen werden muss.

Als Fazit kann nach dieser ersten quantitativen statistischen Untersuchung das klare Ergebnis angeführt werden, dass die mittlere Dauer der gegenseitigen Ausrichtung zweier Nanopartikel bei Temperaturen nicht weit unterhalb ihres Schmelzpunktes linear mit ihrem Radius anwächst. Der Proportionalitätsfaktor liegt für die

hier avisierten fcc-Metalle in der Größenordnung von einer Nanosekunde pro atomarem Abstand. Gleichzeitig haben die Simulationsreihen eindeutig gezeigt, dass die Orientierungszeit in den meisten Fällen deutlich kürzer ausfällt, so dass die Maxima der Verteilungen bei allen Partikelgrößen unterhalb von einer Nanosekunde lagen.

5.3 Klassifizierung favorisierter Orientierungen

Nachdem wir jetzt schon eine Antwort auf die Frage gefunden haben, wie lange die Orientierungsphase zweier Partikel bestimmter Größe im Mittel dauert, interessieren wir uns im Folgenden für das Ergebnis dieses Vorgangs. Wir wollen also die bereits aufgenommenen Daten nun dahingehend untersuchen, welcher Art die dauerhaft eingenommenen Orientierungen der Partikel und somit die etwaigen Korngrenzen sind. Ein denkbare Ergebnis wäre z.B., dass in *allen* durchgeführten “Experimenten“ am Ende beide Gitter völlig deckungsgleich waren und somit keine Korngrenze existierte. Ebenso unwahrscheinlich aber möglich wäre eine genauso zufällige Orientierung am Ende wie am Anfang, d.h. eine annähernde Gleichverteilung aller beobachteten Rotationswinkel $\psi(t_{\text{ori}})$ und beliebig große Miller-Indizes $[h(t_{\text{ori}}), k(t_{\text{ori}}), l(t_{\text{ori}})]$ der Drehachsen.

Beide Szenarien sind nicht eingetreten. Die Drehachsen waren oft durch kleine Indizes gut beschreibbar, manchmal lagen sie aber auch mit hoher Genauigkeit bei größeren Werten zwischen 5 und 10, und die Drehwinkelverteilung zeigte viele eindeutige Häufungspunkte. Es war also klar, dass die meisten Simulationen spezielle Arten von Korngrenzen hervorgebracht hatten, deren Bedeutungen im Folgenden herausgefunden werden sollen.

5.3.1 Die Coincidence-Site-Lattice-Theorie

Zur Klassifizierungen von Korngrenzen gibt es in der Kristallographie unterschiedliche theoretische Modelle, von denen die Bollmannsche 0-Gitter-Theorie [114] die allgemeinste aber auch mathematisch aufwendigste ist. Ich werde zur Interpretation der Simulationsergebnisse zunächst ein anderes, weit verbreitetes und durchaus anschauliches Modell verwenden, das Koinzidenzgitter-Modell (“*Coincidence Site Lattice*“, “*CSL*“). Dieses hat sich in zahlreichen Experimenten [115] als korrekt und brauchbar erwiesen und basiert auf folgenden Überlegungen: Zwei identische, unendlich ausgedehnte Translationsgitter beliebiger Symmetrie durchdringen sich gegenseitig im Raum. Wie auch in unserem Modell können die beiden Gitter beliebig gegeneinander verdreht sein, wobei die Rotation um einen beliebigen, gemeinsamen Gitterpunkt erfolgt ist. Die zusätzliche Freiheit der Translation unserer beiden Gitter gibt es in diesem Modell also zunächst nicht. Als Drehachsen werden auch bevorzugt niedrig indizierte Richtungen $[h \ k \ l]$ des jeweiligen Kristallsystems vorausgesetzt. Eine vollständige Charakterisierung des konkreten Systems besteht also in der Angabe der Miller-Indizes h, k, l und eines Drehwinkels ϕ .

Eine zentrale Aussage des CSL-Modells ist nun, dass es ganz spezielle Orientierungen (h, k, l, ϕ) gibt, die sich dadurch auszeichnen, daß dabei Gitterpunkte beider

Einzelgitter genau zusammenfallen bzw. *koinzidieren*. Diese gemeinsamen Punkte wiederholen sich natürlich ebenfalls periodisch im Raum und definieren somit ein neues unendliches Translationsgitter, das Koinzidenzgitter. Für diese speziellen Übergitter ist vor allem eine Eigenschaft von Bedeutung, die das Koinzidenz- bzw. CSL-Gitter *eindeutig* charakterisiert: Das Volumenverhältnis Σ zwischen den jeweiligen Elementarzellen

$$\Sigma = \frac{\text{Volumen der Elementarzelle (EZ) des CSL}}{\text{Volumen der EZ des konstituierenden Gitters}} .$$

Es ist ferner bewiesen worden [116], dass Σ immer *ganzzahlig* und *ungerade* ist. Die charakteristische Zahl kann auch so aufgefasst werden, dass der Bruchteil $1/\Sigma$ aller Gitterpunkte Koinzidenzpunkte sind. Nach dem trivialen Fall $\Sigma = 1$ bei vollständiger Deckungsgleichheit beider Gitter stellt also der nächstgrößere erlaubte Wert $\Sigma = 3$ das System mit der “besten“ Übereinstimmung und der kleinsten Elementarzelle aller CSLs dar. Wegen dieser besonders guten Übereinstimmung wird eine Korngrenze in der $\Sigma=3$ -Orientierung auch “Zwillingsgrenze“ (“*twin boundary*“) genannt. Allgemein bezeichnet man solche speziellen Grenzen wegen der Eindeutigkeit auch einfach mit den Kürzeln “S1“, “S3“, “S5“, u.s.w.

Zur Veranschaulichung der eben vorgestellten Theorie ist in Abbildung 5.4 als Beispiel eine von vielen möglichen Konstruktionen eines S5-Koinzidenzgitters gezeigt. Die beiden primitiv kubischen Gitter (Gitterkonstante a) werden um eine [100]-Achse, die senkrecht zur Zeichenebene und durch einen gemeinsamen Gitterpunkt verläuft, um $\phi = 36.87^\circ$ gegeneinander verdreht. Die spezielle Rotation hat nun dazu geführt, dass jeder fünfte Gitterpunkt eines jeden Gitters genau mit einem Punkt des anderen zusammenfällt (violett gezeichnet). Diese Koinzidenzpunkte können z.B. wie in der Abbildung gezeigt, zur Definition einer Elementarzelle des Koinzidenzgitters dienen, welche in der Zeichenebene wieder quadratisch ist und eine Kantenlänge von $\sqrt{5}a$ aufweist. Da die Länge der rechtwinkligen EZ entlang der Normalen zur Zeichenebene unverändert geblieben ist, gilt $\Sigma = 5a^3/a^3 = 5$.

Selbstverständlich ist ein derart konstruiertes CSL ebenfalls hochgradig symmetrisch, und es gibt in kubischen Systemen entsprechend der 24 Symmetrieelemente [117] auch genau 24 unterschiedliche Rotationen (h, k, l, ϕ) , die zum gleichen CSL, d.h. dem gleichen Σ -Wert, führen. Für kubische Ausgangsgitter, also auch für unseren fcc-Kristall, ergibt sich ein CSL genau dann, wenn mit den ganzen Zahlen y und x die Gleichung

$$\phi = 2 \tan^{-1} \left(\frac{y}{x} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \right) \quad (5.2)$$

erfüllt ist. Der charakteristische Wert des CSL ist dann

$$\Sigma = x^2 + (h^2 + k^2 + l^2) y^2 . \quad (5.3)$$

Falls die letzte Formel eine gerade Zahl ergibt, muss sie solange nacheinander durch 2 geteilt werden, bis ein ungerades Σ resultiert.

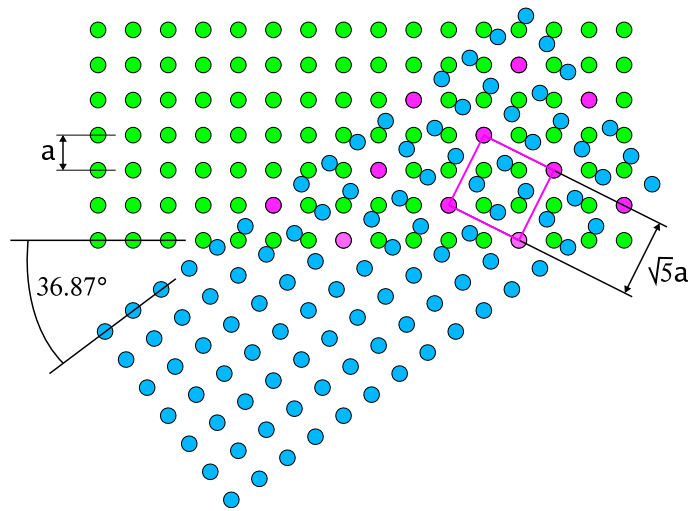


Abbildung 5.4: Konstruktion eines CSL-Gitters durch das Ineinandersetzen von zwei einfach kubischen Gittern, die um den Winkel $\phi = 36.87^\circ$ um die zur Papierebene senkrechte $[100]$ -Achse verdreht wurden; eine aus den resultierenden Koinzidenzpunkten (violett) gebildete CSL-Elementarzelle hat die Kantenlänge $\sqrt{5}a$ und ein Volumen von $5a^3$, woraus die charakteristische Zahl $\Sigma = 5a^3/a^3 = 5$ folgt.

Alle bisherigen Überlegungen bezogen sich ausschließlich auf die Geometrie des gedanklich konstruierten Koinzidenzgitters. Die wirkliche Korngrenze besteht jedoch aus dem Übergang zwischen zwei realen Kristallen. D.h. unser theoretisches CSL wird erst dann zu einer Korngrenze, wenn seine Gitterpunkte — zumindest teilweise — mit Atomen besetzt sind. Für die einzelnen Partikel ist abseits der Korngrenze natürlich nur das eigene Kristallgitter von Bedeutung.

Die nächste Frage ist also die nach der konkreten Form der Korngrenze, d.h. der Berührungsfläche der Körner. Während im Allgemeinen und in realen Kristallen tatsächlich beliebig komplizierte Formen vorkommen, so gibt es doch immer Teilflächen (auch in der Größenordnung von Nanometern [118]), die völlig glatte Ebenen darstellen. Deswegen gehen wir erst einmal davon aus, dass auch die Korngrenze zwischen unseren beiden Nanopartikeln eine Ebene, und zwar eine bestimmte Ebene des CSL ist. Bei der Auswertung des Sinterverhaltens der Partikel werden wir auf diesen Punkt zurückkommen.

Während eine ganz allgemeine Beschreibung einer Korngrenze drei Parameter für die relative Orientierung der Gitter und (mindestens) zwei Parameter für die Orientierung der Grenzebene erfordert, reichen im CSL-Modell dagegen der Σ -Wert und die Lage der Ebene aus. Eine weitere zentrale Aussage der CSL-Theorie ist aber, dass besonders die Ebenen des Koinzidenzgitters als Korngrenzenebene in Frage kommen, die die dichteste Packung von Atomen zulässt. Das sind auch genau die Ebenen mit der höchsten Dichte an Koinzidenzpunkten. Da diese Ebenen jedoch kristallographisch alle völlig gleichwertig sind, sind sie für jeden CSL-Typ eindeutig, und eine „echte“ CSL-Korngrenze ist letztendlich allein durch Σ vollständig charakterisiert. Die aus [117] extrahierte Tabelle 5.2 gibt die dichtest gepackten Ebenen

und deren relativen Abstand für die ersten 9 CSL-Gitter an.

Σ	dichteste Ebene	relativer Abstand	$\Delta\theta_{max}^{Br}$	$\Delta\theta_{max}^{PA}$
3	[111]	1.0	8.7°	6.0°
5	[210]	0.39	6.7°	3.9°
7	[321]	0.23	5.7°	3.0°
9	[221]	0.29	5.0°	2.4°
11	[311]	0.52	4.5°	2.0°
13	[320], [431]	0.24, 0.17	4.2°	1.8°
15	[521]	0.16	3.9°	1.6°
17	[410], [332]	0.21	3.6°	1.4°
19	[331], [532]	0.4, 0.14	3.4°	1.3°

Tabelle 5.2: die dichtest gepackten Ebenen, deren Abstand relativ zum Abstand der entsprechend indizierten Ebenen im fcc-Gitter und die nach Brandon bzw. Palumbo & Aust maximal tolerierten Abweichungen des Rotationswinkels für die ersten 9 CSL-Gitter (nach [117])

Eine wichtige Folgerung daraus ist nun, dass von beliebigen CSL-Grenzen diejenige mit der größten Koinzidenz, d.h. die mit dem *niedrigsten* Σ , energetisch am günstigsten ist. Die günstigste unter *allen* CSL-Grenzen ist damit die Zwillingsgrenze $\Sigma = 3$. Die Menge der demzufolge 12 “beliebtesten“ Grenzebenen in Tabelle 5.2 kann uns noch etwas beruhigen, da die [110]-Richtung nicht enthalten ist. In dieser Kristallrichtung befindet sich nämlich nach Kapitel 4.1 für den Partikel (I) in jeder Simulation der anfängliche Berührungspunkt mit dem anderen Partikel. Durch diese Einschränkung der Allgemeinheit ist also eine Bevorzugung eines der ersten 9 CSL-Gitter *nicht* zu erwarten.

Genauso wie der ganze reale Kristall nie die perfekte Geometrie seines Gitters aufweist, enthält auch eine reale Korngrenze verschiedenartige Defekte. Davon gibt es umso mehr, je weiter die tatsächliche Missorientierung der Körner von der eines regulären CSL abweicht. Die Erweiterung des CSL-Modells auf lineare Korngrenzfehler geschieht durch die Einführung des DSC-Gitters (“displacement shift complete“), welches durch diejenigen Versetzungsvektoren aufgespannt wird, die die Symmetrie des CSL erhalten [119]. Alle anderen Translationen würden dagegen die Koinzidenz der Gitterpunkte zerstören. Die Burgers-Vektoren der Defekte sind nun genau die Translationsvektoren des DSC-Gitters. Eine detaillierte Analyse von etwaigen Baufehlern in den bei den Simulationen entstandenen Korngrenzen würde jedoch den Rahmen dieser Arbeit sprengen, und deswegen gehe ich auf die DSC-Theorie hier nicht näher ein.

Die beschriebene CSL-Theorie ist bisher von sehr vielen experimentellen und theoretischen Forschergruppen zur Charakterisierung von Partikelorientierungen verwendet worden. Chan und Baluffi z.B. haben mittels Transmissionselektronenmikro-

skopie (TEM) die Orientierung von Goldpartikeln auf einer Goldoberfläche untersucht [120, 121]. Dabei fanden sie hauptsächlich Korngrenzen der Typen $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 5$ und in geringerer Anzahl $\Sigma = 13$, $\Sigma = 17$ sowie zu $\Sigma = 27$ “ähnliche“ Orientierungen.

5.3.2 Akzeptanzkriterien für CSL-Orientierungen

Bei der praktischen Anwendung der soeben vorgestellten, einfachen Klassifizierung anhand einer ganzen Zahl Σ auf konkrete Messergebnisse zur Gitterorientierung, seien sie experimentell oder wie in dieser Arbeit durch Computersimulationen entstanden, offenbart sich unweigerlich ein Problem: Aufgrund der Diskretheit der CSL-Theorie im Gegensatz zu den kontinuierlichen Messgrößen muss ein Kriterium für die *maximal tolerierte Abweichung* zu den mathematisch exakten Werten (5.2) vereinbart werden. Was den Parameter “Drehachse“ der relativen Orientierung anbelangt, so sind entsprechende Kriterien bereits implizit im dem Algorithmus enthalten, der den kontinuierlichen Vektor (h', k', l') in eine kristallographische Richtungsangabe aus drei ganzzahligen Miller-Indizes $[h k l]$ umwandelt (siehe Kapitel 3.7.3). In der experimentellen Praxis taucht eine Umwandlung in dieser Form nicht auf, da die zu analysierende Probe immer nur aus einer festen, sehr gut identifizierbaren und meistens niedrig indizierten Richtung betrachtet wird.

Für den dann noch verbleibenden Freiheitsgrad, den Missorientierungswinkel θ zwischen zwei Individuen in dieser Ebene, haben sich zwei verschiedene Varianten eines von Σ selbst abhängigen Kriteriums etabliert.

Etablierte Kriterien

Brandon [117] hat als Akzeptanzkriterium für eine Orientierung mit dem Index Σ folgende Vorschrift für den maximalen Wert der Abweichung $\Delta\theta = |\theta_{exp} - \theta_{theo}|$ von Experiment und Theorie angegeben:

$$\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-\frac{1}{2}} = \Delta\theta_{max}^{Br} . \quad (5.4)$$

Die Form des Kriteriums ist aus folgender Überlegung entstanden: Jede Abweichung der tatsächlichen Orientierung der sich begegnenden Gitter von der exakten CSL-Konstellation muss durch eine bestimmte Anzahl an Punktversetzungen entlang der Korngrenze einhergehen. Anschaulicher Weise nimmt diese Anzahl mit zunehmender Fehlstellung der Gitter zu. Nun ist die maximal tolerierbare Dichte an Versetzungen, welche die globale Koinzidenz noch nicht zerstört, offenkundig durch die Dichte der Koinzidenzpunkte in der Grenzebene limitiert. Da aber die Dichte an Koinzidenzpunkten mit steigendem Σ abnimmt, muss auch die maximal erlaubte Dichte an Korngrenzversetzungen, d.h. die Stärke der tolerierten Fehlorientierung abnehmen. Der Exponent in (5.4) entstammt dabei der Tatsache, dass die Periodizität des entsprechenden DSC-Gitters $\propto \Sigma^{-1/2}$ ist.

Palumbo und Aust haben anhand der Ergebnisse aus elektrochemischen Untersuchungen von Grenzflächenstrukturen in hochreinem polykristallinem Nickel [122,

123] eine verschärfte Form von Brandons Relation vorgeschlagen:

$$\Delta\theta \leq 15^\circ \Sigma^{-\frac{5}{6}} = \Delta\theta_{max}^{PA}, \quad (5.5)$$

die sich nur in dem verkleinerten Exponenten unterscheidet. In der Tabelle 5.2 sind die nach den beiden Kriterien maximal tolerierten Winkelabweichungen für die ersten 9 CSL-Gitter aufgeführt.

King und Shekhar [124] haben die beiden vorgestellten und weitaus gebräuchlichsten Kriterien mit weiteren Varianten des Exponenten n in der allgemeinen Form $\Delta\theta_{max} = \theta_0 \Sigma^{-n}$ untereinander theoretisch verglichen und an Röntgenbeugungsbildern von speziellen 'triple junctions' getestet. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass kein allgemeingültiges n angegeben werden kann. Für die untersuchten 'triple junctions' erachten sie jedoch das $n_{Br} = \frac{1}{2}$ für zu durchlässig. Interessanter Weise sprechen die Autoren der Wahl von θ_0 eine größere Bedeutung zu, obgleich in der Literatur fast ausnahmslos der auch hier vorgestellte Wert $\theta_0 = 15^\circ$ benutzt wird. Dieser stammt aus der Beobachtung eines Sprunges im Verlauf der Korngrenzenergie als Funktion des Fehlorientierungswinkels durch Read und Shockley [125], die in ihrer Arbeit einen bis heute als allgemeingültig angesehenen Übergang von einer Kleinwinkel- zur Großwinkelkorngrenze bei $\theta = 15^\circ$ postulierten.

Dynamisches Kriterium

Simulationen haben gegenüber den traditionellen experimentellen Methoden den großen Vorteil, dass beliebig genau in das untersuchte System hineingeblickt werden kann, wenn es nur hinreichend aufgelöst modelliert wurde. Das kann sich auch auf die Zeitauflösung eines Prozesses beziehen. Und in dieser Hinsicht liegen uns durch das Hybrid-Verfahren wertvolle Informationen über die Entwicklung der Systeme auf einer Zeitskala vor, die realen Experimenten heutzutage noch längst nicht zugänglich sind [39]. Diese Tatsache können wir nun dazu nutzen, ein grundlegend anderes Akzeptanzkriterium für eine CSL-Orientierung zu formulieren. Dieses beruht auf der Beobachtung, dass der gemessene Rotationswinkel $\phi(t > t_{ori})$ nach dem Einrasten der Gitter noch sehr schnelle kleine Oszillationen um seinen im zeitlichen Mittel konstanten Wert ausführt. Die Amplitude dieser Oszillationen beträgt in etwa 0.1° bis 0.5° und nimmt tendenziell mit Σ zu. Die sich daher anbietende Bedingung, die ich als "Oszillationskriterium" bezeichne, lautet: Die beobachtete Orientierung wird als vom Typ Σ akzeptiert, wenn der exakte Winkel ϕ_Σ innerhalb des Oszillationsintervalls mit der Höhe $2\Delta\phi^{Osz}$ liegt, d.h.

$$|\phi_\Sigma - \phi(t_{ori})| \leq \Delta\phi^{Osz}. \quad (5.6)$$

Der fundamentale Unterschied zu den anderen Kriterien besteht darin, dass bei diesen die Toleranz $\Delta\theta_{max}$ mit steigendem Σ monoton abnimmt, während $\Delta\phi^{Osz}$ eine spezielle Eigenschaft jeder konkreten Simulation ist und mit Σ *tendenziell* zunimmt. Beachtet man jedoch, dass in fast allen unseren Simulationen $\Delta\phi^{Osz} < 0.5^\circ$ gilt, so ist das Oszillationskriterium wegen $(0.5^\circ/15^\circ)^{-6/5} \approx 59.2$ de facto bis etwa $\Sigma = 59$ noch strenger als das Palumbo-Aust-Kriterium.

Die Abbildung 5.5 zeigt die Auswirkung der Wahl des Akzeptanzkriteriums anhand zweier Beispiele aus den durchgeführten Simulationsreihen (Radius 11).

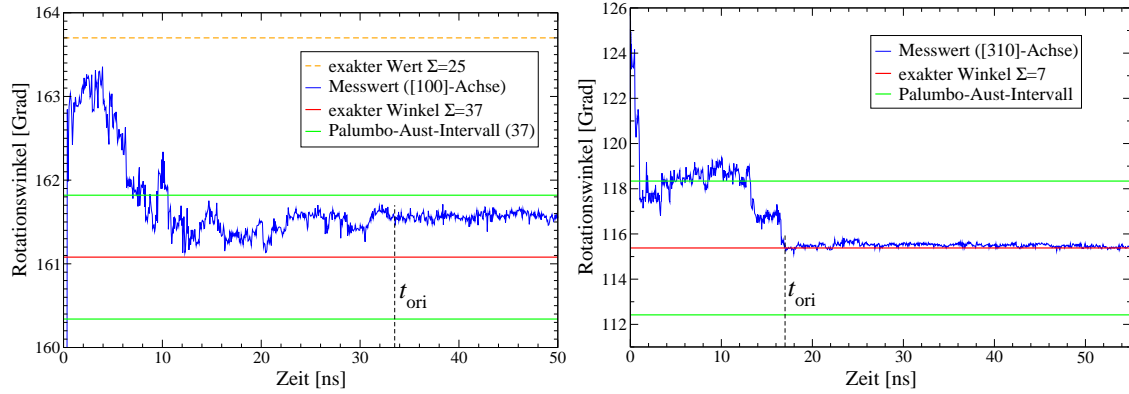


Abbildung 5.5: zwei Beispiele zur Anwendung der unterschiedlichen Akzeptanzkriterien für eine Typ- Σ -CSL-Korngrenze; aufgetragen ist jeweils der zeitliche Verlauf der Messgröße Rotationswinkel $\psi(t)$ während der Simulation (blaue Kurve). Die rote Linie zeigt den exakten Winkel, der das Koinzidenzgitter $\Sigma = 37$ (links) bzw. $\Sigma = 7$ erzeugt, und die grünen Linien zeigen die jeweilige Breite des Toleranzbereichs nach dem Palumbo-Aust-Kriterium an. Da sich der Brandon-Toleranzbereich in beiden Fällen über den gesamten gezeigten Winkelbereich erstreckt, sind im rechten Fall alle Kriterien erfüllt und im linken führt nur das Oszillationskriterium zu einer Ablehnung.

Neben der blauen Messkurve des relativen Rotationswinkels $\psi(t)$ während der Simulationen sind noch der Wert ϕ_Σ der jeweils nächstgelegenen echten CSL-Orientierung $\Sigma 37$ bzw. $\Sigma 7$ (rote Linien) und die entsprechenden Toleranzintervalle nach dem Palumbo-Aust-Kriterium (grün) gezeigt. Es ist hier auf die unterschiedliche Skalierung der Ordinaten zu achten, denn die Intervalle sind den Σ -Werten entsprechend verschieden breit. Zur Bestimmung der Zahlen Σ und ϕ_Σ in den Beispielen wird natürlich noch die jeweilige momentane Drehachse $[h\ k\ l]$ benötigt, die im linken Fall $[1\ 0\ 0]$ und in der rechten Abbildung $[3\ 1\ 0]$ beträgt. Während in beiden gezeigten Simulationen das Palumbo-Aust-Kriterium erfüllt ist, führt das Oszillationskriterium im linken Fall zur Ablehnung, im rechten aber nicht. Die Toleranzbereiche des deutlich großzügigeren Brandon-Kriteriums erstrecken sich über den dargestellten Wertebereich der beiden Abbildungen hinaus, was dazu führt, dass das linke System sogar noch als $\Sigma = 25$ -Grenze durchgehen würde, welche einen noch größeren Toleranzbereich hat. Die Tatsache, dass das erste längere Verharren der Partikel in der rechten Simulation genau bei Erreichen der oberen Palumbo-Aust-Intervallgrenze erfolgt ist, kann Zufall sein, oder es ist ein gutes Indiz für die Sinnhaftigkeit des Kriteriums. Eine dahingehende Analyse für die anderen Simulationen ist möglich aber bisher nicht erfolgt.

In Rückblick auf die im vorangegangenen Abschnitt vorgestellte Auswertung der Orientierungszeiten t_{ori} macht die linke Kurve in Abbildung 5.5 deutlich, dass der Zeitpunkt des festen Einrastens der Gitter i.a. nicht mit dem Moment übereinstimmt, ab welchem ein Akzeptanzkriterium der Orientierung erfüllt ist. Während

in der rechten Abbildung das Oszillationskriterium genau ab dem Zeitpunkt t_{ori} greift, wird der grüne Akzeptanzbereich in der linken Simulation schon deutlich früher erreicht. Anders herum wird es etliche Simulationen geben, welche eine feste Orientierung aufweisen, die keinem Kriterium einer CSL-Korngrenze genügen.

5.3.3 Σ -Wahrscheinlichkeitsverteilungen

Die Daten der insgesamt 3336 Hybrid-Simulationen bei vier verschiedenen Partikelgrößen sind ebenfalls Basis der zweiten statistischen Auswertung, in der es nun um die Art der fest eingenommenen Orientierung geht. Wir wollen eine Charakterisierung nach der CSL-Theorie vornehmen und treffen — auch in Anbetracht derer Eigenheiten — wie schon bei der Orientierungszeit eine generelle Vorauswahl aller Probanden. Dabei sind dieses Mal aber weniger Simulationen herausgefallen, da wir zwar ein klares Einrasten der Orientierung verlangen, der genaue Zeitpunkt dafür aber jetzt unerheblich ist.

Die verbliebenen Messwerte $\{h, k, l, \psi\}(t_{\text{max}})$ sind alle mit den drei Akzeptanzkriterien nach Brandon, Palumbo-Aust und der Oszillationsbedingung auf einen nicht mehr als dreistelligen Wert Σ getestet worden. Auch wenn es unsinnig erscheint, ein Koinzidenzgitter in Betracht zu ziehen, dessen Elementarzelle das 999-fache Volumen unserer fcc-Elementarzelle hat, so ist zu bedenken, dass zwei der größten Partikel ($R = 13$) zusammen ein Volumen von $\approx \frac{2 \cdot 4/3 \pi (13)^3}{2^{3/2}} = 6507$ fcc-Elementarzellen einnehmen und damit mindestens sieben $\Sigma 999$ -Zellen überdecken würden. In der Tat ist dieses Σ nicht beobachtet worden, und der größte Wert, der alle drei Kriterien bestand, lag bei $\Sigma = 649$. Für die folgende detaillierte statistische Auswertung haben wir $\Sigma = 45$ als Obergrenze festgelegt, weil darüberhinaus die Zählraten verschwindend klein wurden.

In der Tabelle 5.3 ist die generelle Erfolgsquote der Auswertung anhand der Anzahl gefundener Individuen dargelegt. Die Prozentangaben beziehen sich immer auf die oberste Zahl, die Gesamtzahl der Simulationen, in der entsprechenden Spalte. In der Zeile “CSL-Orientierungen“ ist die Summe aller Simulationen eingetragen, bei welchen mindestens eines der drei Kriterien einem höchstens dreistelligen Σ -Wert zugestimmt hat. Zusätzlich zu dem selbstverständlichen Rückgang der Zahlen nach “unten“ wegen der zunehmenden Schärfe des Kriteriums ist auch ein Abfall nach “rechts“, d.h. zu größeren Partikeln hin, zu erkennen, welcher nur beim letzten Übergang von $R = 11$ zu $R = 13$ gebrochen ist. Ein erstes Fazit lautet also, dass der Anteil bedeutsamer Orientierungen nach der CSL-Theorie bei den kleinsten Partikeln am größten ist. Ebenso ist der Trend abzulesen, dass die Wahl des Kriteriums bei den größeren Partikeln größere Auswirkungen hat, was bedeutet, dass diese i.a. stärker von dem Idealwert der CSL-Theorie abweichen.

Was die detaillierte Aufschlüsselung nach den einzelnen Σ -Werten betrifft, so betrachten wir in der Abbildung 5.6 zunächst nur die Ergebnisse der kleinsten (links) und der größten Partikel, da bei diesen die Anzahl der Simulationen am größten ist. Die Höhe der Balken zeigt die geschätzte Wahrscheinlichkeit des Eintreffens der

Radius	R = 7	R = 9	R = 11	R = 13
Anzahl Simulationen	1010	287	750	1289
davon ausgewertet	849 (84%)	202 (70%)	426 (57%)	1037 (80%)
CSL-Orientierungen	752 (75%)	190 (66%)	361 (48%)	814 (63%)
Anzahl $\Sigma < 47$				
Brandon	631 (62%)	164 (57%)	228 (30%)	539 (42%)
Palumbo-Aust	562 (56%)	138 (48%)	192 (26%)	437 (34%)
Oszillation	498 (49%)	118 (41%)	146 (19%)	301 (23%)

Tabelle 5.3: Gesamtzahl an Simulationen und an Individuen, die die entsprechenden Kriterien erfüllt haben; “CSL-Orientierungen“ ist die Gesamtzahl an Ausgängen, bei denen wenigstens eines der drei Akzeptanzkriterien einem $\Sigma \leq 999$ zugestimmt hat. Die Prozentangaben beziehen sich jeweils auf die erste Zeile der Spalte. Es zeigt sich die klare Tendenz, dass niedrige Σ -Werte bei größeren Partikeln seltener vorkommen, wobei der Gesamtanteil an auswertbaren Orientierungen (mit Ausnahme von $R = 11$) einigermaßen konstant ist. Weiterhin ist zu erkennen, dass die Wahl des Akzeptanzkriteriums bei den größeren Partikeln einen größeren Einfluss auf die Ergebnisse hat.

speziellen Orientierung an und ist der Quotient aus der Anzahl der identifizierten Individuen und der Gesamtzahl an Simulationen (erste Zeile in Tab. 5.3).

Beide Diagramme zeigen ausschließlich die akzeptierten CSL-Typen unter Verwendung des Palumbo-Aust-Kriteriums. Ich habe mich an dieser Stelle für dieses Kriterium entschieden, da es bezüglich der Schärfe in der Mitte liegt und besondere Beachtung in der Literatur erfährt. Einen Einblick in die Auswirkung der Wahl des Kriteriums auf die speziellen Koinzidenzgitter-Häufigkeiten gibt die Abbildung 5.7 (links), in der (bei $R = 11$) für jedes $\Sigma < 47$ die Anzahl akzeptierter Orientierungen nach allen drei Kriterien gegenübergestellt ist. Man beachte dabei, dass hier jetzt die Anzahl der Zählungen aufgetragen ist.

Die Abbildung 5.6 bestätigt zunächst einmal die allgemeine Erwartung, dass Orientierungen mit niedrigeren Σ -Werten stärker favorisiert werden. Im direkten Vergleich ist jedoch die bei den kleinsten Partikeln (links) besonders ausgeprägte Häufung von $\Sigma = 1$, $\Sigma = 3$ und — überraschender Weise — $\Sigma = 11$ bei den größten Partikeln deutlich schwächer ausgeprägt. Lediglich der CSL-Typ $\Sigma = 13$ ist dort auffallend häufiger als im linken Diagramm.

Interessant sind die offensichtlichen Ähnlichkeiten zwischen den in dieser Arbeit ermittelten Verteilungen und einer entsprechenden Statistik, die aus Elektronenrückstreuungs-aufnahmen einer unter Druck gesinterten SrTiO_3 -Probe entstanden ist (Abb. 5.7 (rechts) aus [126]). Bei dieser Auswertung wurde das Brandon-Kriterium benutzt, so dass sich ein direkter Vergleich mit den blauen Balken in der linken Abbildung anbietet. Trotz der sehr verschiedenen “Herstellungsbedingungen“ zeigt auch das reale Experiment signifikante Häufungen bei $\Sigma = 3$, 13 und 17, wobei die

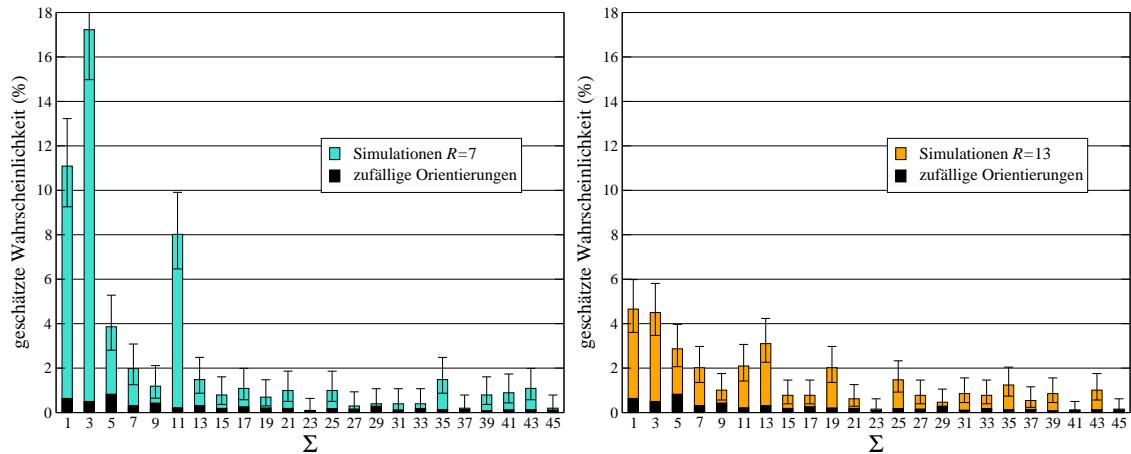


Abbildung 5.6: geschätzte Wahrscheinlichkeiten, d.h. Quotienten aus Anzahl der Zählungen und der Gesamtzahl an Simulationen (siehe Tabelle 5.3), der niedrigsten 23 Σ -Typen für die kleinsten (links) und die größten untersuchten Partikel; dargestellt sind die Ergebnisse unter Verwendung des Palumbo-Aust-Akzeptanzkriteriums. Um die Signifikanz der ermittelten Häufigkeiten für den simulierten Vorgang zu verdeutlichen, ist über jeden Balken die entsprechende Wahrscheinlichkeit bei rein zufälliger Wahl einer Orientierung und entsprechender Klassifizierung (schwarze Balken) gelegt. Demnach zeigen fast alle dargestellten CSL-Gitter ein signifikant verstärktes Auftreten. Besonders auffällig ist die starke Favorisierung von $\Sigma = 1$, $\Sigma = 3$, und $\Sigma = 11$ bei den kleineren Partikeln, was bedeutet, dass Partikel-Reorientierung zur Optimierung der Gitterkohärenz eine Nano-Eigenschaft ist, die bei größeren Partikeln verloren geht.

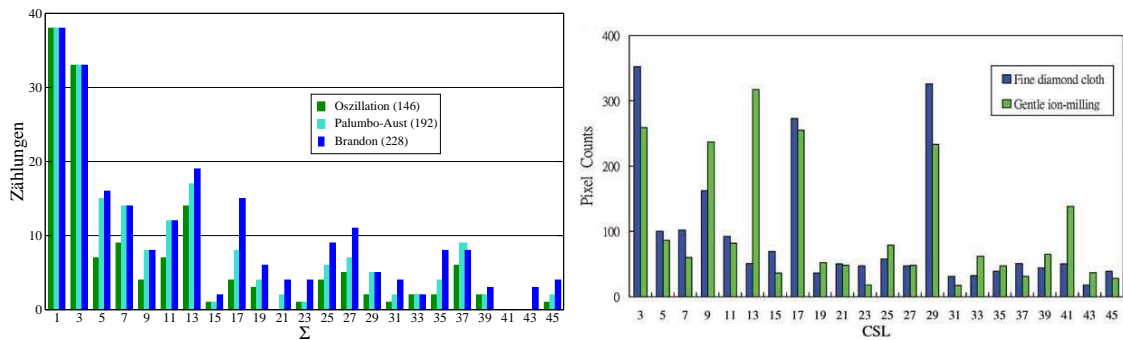


Abbildung 5.7: links: Gegenüberstellung der Anzahl an bestätigten CSL-Orientierungen je nach Wahl des Akzeptanzkriteriums für Primärpartikel mit den Radien $R = 11$; rechts: Ergebnis der Elektronenrückstreuungs-Analyse einer bei 1300° und 150 MPa eine Stunde lang gesinterten SrTiO_3 -Probe; für die CSL-Klassifizierung der ca. 500 in der Probe identifizierten Korngrenzen wurde das Brandon-Kriterium benutzt. Dabei ist zu bedenken, dass die Art der Probenanalyse eine Unsicherheit bei der Indizierung der Kristallrichtungen aufweist (Stichwort Kikuchi-Muster). Durch die Balkenfärbung werden zwei verschiedene Methoden der abschließenden Proben-Polierung unterschieden (Abbildung entnommen aus [126]).

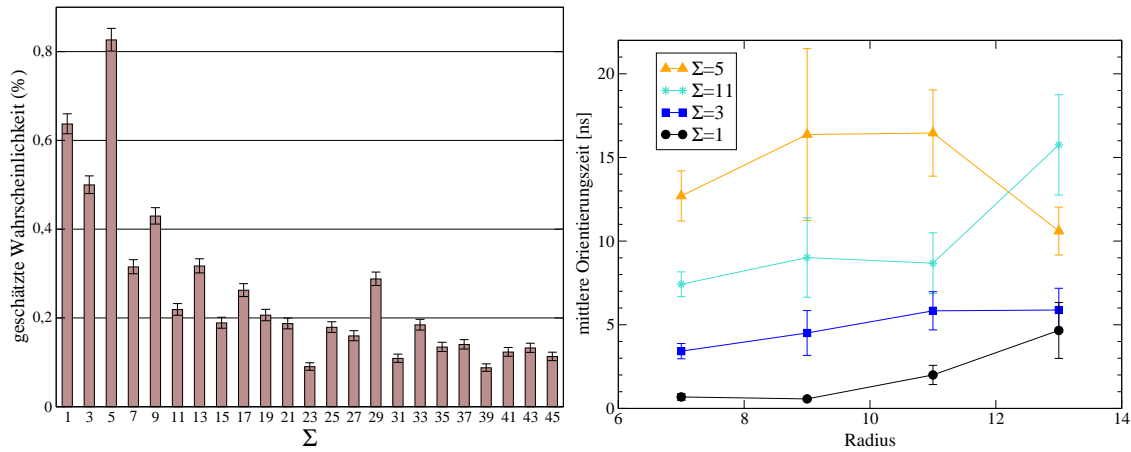


Abbildung 5.8: links: Eine zu den Simulationen (Abb. 5.6) völlig analoge Auswertung von 500 000 zufälligen relativen Orientierungen zeigt bei den niedrigsten Σ -Werten um etwa den Faktor 20 kleinere Wahrscheinlichkeiten. rechts: Eine Auswertung der mittleren Orientierungszeit für die am häufigsten aufgetretenen CSL-Gitter zeigt klar, dass Konstellationen mit höherer Punktkoinzidenz (kleines Σ) wesentlich schneller eingenommen werden.

Häufigkeit des letztgenannten Typs offenkundig stark mit der Wahl des Kriteriums zusammenhängt. Den besonders auffälligen Peak bei $\Sigma = 29$ in Abbildung 5.7 (rechts) können die Autoren nur auf eine Fehlindizierung der analysierten Kikuchi-Muster zurückführen, was wiederum durch unsere Ergebnisse unterstützt wird.

Bevor wir eine tiefergehende Interpretation der Ergebnisse vornehmen, stellen wir uns die Frage nach der allgemeinen Signifikanz der beobachteten CSL-Orientierungen durch die beiden Partikel. Es wäre ja durchaus denkbar, dass die gezeigten Häufigkeitsverteilungen überhaupt nicht mit der gegenseitigen Orientierung der Nanopartikel korreliert sind, sondern nur die “Dichte“ der Σ -Typen (in Abhängigkeit des benutzten Kriteriums) im Raum *aller* Orientierungen widerspiegeln. Und die Unterschiede zwischen den kleinen und den großen Partikeln könnten auch auf starke statistische Schwankungen zurückgeführt werden. Um beide Punkte zu entkräften, ist folgende Referenz-Auswertung durchgeführt worden: Es wurden insgesamt 500 000 zufällige Orientierungen nach exakt der gleichen Methode generiert, wie sie auch für die Ausgangskonfiguration der Partikelsimulationen verwendet wurde. Diese zufälligen Eulerwinkel-Tripel wurden dann — wieder exakt analog zum Vorgehen bei den Partikeln — in eine Repräsentation mittels Drehachse (Miller-Indizes h, k, l) und Drehwinkel ψ transformiert und schließlich unter Verwendung des Palumbo-Aust-Kriteriums auf die Zugehörigkeit zu einem CSL-Koinzidenzgitter überprüft. Das Resultat ist in Abbildung 5.8 (links) gezeigt und weist gegenüber den Simulationen durchweg kleinere absolute Wahrscheinlichkeiten auf. Bei den besonders herausragenden CSL-Typen der kleinen Partikel beläuft sich der Unterschied auf Faktoren von über 20. Auch der Gesamtanteil von Treffern mit $\Sigma < 47$ ist mit 5.8% um den Faktor 10 kleiner als der entsprechende Wert für die Radius-7-Partikel.

Die in Abbildung 5.6 unterlegten schwarzen Balken repräsentieren genau die-

se Referenz-Auswertung und belegen somit eindrucksvoll, dass fast alle niedrig-indizierten CSL-Orientierungen von den Partikelpaaren in einem signifikanten Ausmaß vermehrt aufgesucht werden.

Um die Aussagekraft der Diagramme weiter zu steigern, sind die aufgetragenen Werte mit Fehlerbalken versehen worden. Deren Bestimmung ist jedoch keineswegs trivial, da die dargestellten Wahrscheinlichkeiten nicht aus einer Mittelung mehrerer Einzelwerte entstanden sind, für welche eine Standardabweichung berechnet werden könnte. Es ist auch nicht zu erwarten, dass von der Wahrscheinlichkeit irgendeiner speziellen Orientierung auf die Wahrscheinlichkeit irgendeines anderen Σ -Typen geschlossen werden kann. Mit anderen Worten haben wir keinen Hinweis auf die wahre (diskrete) Verteilungsfunktion, sondern nur Schätzwerte für 23 voneinander unabhängige und unbekannte Wahrscheinlichkeiten.

Bevor im nächsten Abschnitt näher auf die Entstehung der Fehlerbalken in den Diagrammen 5.6 und 5.8 eingegangen wird, greife ich noch einmal kurz auf die Beobachtung der stark unsymmetrischen Verteilung der individuellen Orientierungszeiten zurück. In Kenntniss der Bedeutung einer großen Zahl der eingenommenen Orientierungen können wir nun für jede CSL-Klasse eine eigene mittlere Orientierungszeit bestimmen. Die Ergebnisse der entsprechenden Auswertung für die vier häufigsten CSL-Gittertypen bei den kleinsten Partikeln sind in Abbildung 5.8 (rechts) aufgetragen. Dort zeigt sich, dass bei allen vier Partikelgrößen das völlig kongruente Gitter ($\Sigma = 1$) im Mittel am schnellsten eingenommen wird, gefolgt von der Zwillingsgrenze ($\Sigma = 3$). Interessanter Weise ist (mit Ausnahme der größten Partikel) der CSL-Typ $\Sigma = 11$ im Mittel nach etwa der Hälfte der Zeit gefunden worden, die für $\Sigma = 5$ beobachtet wurde. Die Abweichungen bei den Partikeln mit $R = 13$ können auf eine unzureichende Statistik mit nur 20 ($\Sigma 11$) bzw 30 ($\Sigma 5$) Einzelwerten zurückgeführt werden. Obwohl in diesem Diagramm ein leichter Trend des Anstiegs der individuellen mittleren Orientierungszeiten mit dem Primärpartikelradius auszumachen ist, so ist der in Kapitel 5.2 herausgearbeitete lineare Anstieg der *generellen* mittleren Orientierungszeit anscheinend eher auf den Rückgang des Anteils niedriger Σ -Werte (vgl. Abbildungen 5.6) zurückzuführen. Diese Vermutung wird auch dadurch unterstützt, dass gemäß Abbildung 5.3 die Mediane der Verteilungen mit steigender Partikelgröße näher an die arithmetischen Mittelwerte heranrücken.

Konfidenzintervall einer unbekannten Wahrscheinlichkeit

Im Folgenden erkläre ich das Zustandekommen der “Fehlerbalken” in den Abbildungen 5.6 und 5.8. Dazu ist zunächst zu beachten, dass diese Abbildungen entgegen des ersten Anscheins *keine* Histogramme im gewöhnlichen Sinne darstellen, obwohl sie formal als solche angesehen werden könnten. Die entscheidende Frage dabei ist, ob die betrachtete Eigenschaft Σ ein *metrisch skaliertes Merkmal* ist. Im Sinne seiner Definition ist es das, doch es existiert nach meiner Auffassung keine hier relevante, metrisch skalierbare Eigenschaft, welche in eindeutigem Zusammenhang mit der Klassifizierung Σ steht. Ein “gewöhnliches” Histogramm stellt eine Häufigkeitsver-

teilung einer kontinuierlichen Eigenschaft (Messgröße) in Klassen dar, welche bestimmte, endliche Intervalle dieser Größe abdecken. In unserem Fall der Einteilung in Klassen mit der Eigenschaft Σ haben wir eine Intervallbreite von null und einen Abstand von zwei. Dieses ist zwar prinzipiell handhabbar, doch ich sehe den hier zur Charakterisierung der Orientierungen verwendeten Parameter Σ als nicht eindeutig genug bestimmt an, um eine tiefergehende Statistik daraus zu erstellen. Auch ist die Anordnung der Σ -Klassen im Sinne der “Messvorschrift” des Parameters völlig unklar. Eine Abweichung etwa in der Bestimmung der Drehachse der CSL-Erzeugung würde – im Fall des Übergangs in ein anderes CSL-Gitter — mit hoher Wahrscheinlichkeit *nicht* zum Übertritt $\Sigma \rightarrow \Sigma \pm 2$ in eine der benachbarten Klassen führen.

Alles in allem erscheint es am sinnvollsten, die beobachteten Σ -Ereignisse als voneinander unabhängig zu betrachten. Mit unserem derzeitigen Wissensstand über die untersuchten Systeme können aus der Häufigkeit eines bestimmten CSL-Typs keine Rückschlüsse auf die Wahrscheinlichkeit irgend eines anderen Typs gezogen werden. Wir haben hier — bildlich gesprochen — einen großen Topf mit einer jeweils unbekannten Anzahl von “einsen“, “dreien“, “fünfen“, ... und ziehen blind daraus.

Mathematisch wollen wir für jedes einzelne Σ die Vertrauenswürdigkeit einer Schätzung für die unbekannte Wahrscheinlichkeit dieses Ereignisses angeben, wobei die Schätzung auf gleichartigen und unabhängigen Zufallsexperimenten beruht. Da das Ergebnis jedes Einzelexperimentes nur “bestimmtes Σ gefunden“ oder “*nicht* gefunden“ lauten kann, müssen die jeweiligen Treffer der Binomialverteilung gehorchen. Haben wir ein bestimmtes Σ bei N Simulationen X_Σ mal identifiziert, dann lautet unsere Schätzung für die wahre Wahrscheinlichkeit p_Σ des Auftretens von Σ natürlich $\hat{p}_\Sigma = X_\Sigma/N$. Bei der Frage nach der Vertrauenswürdigkeit dieser Schätzung, die ja von N und \hat{p}_Σ abhängen sollte, wird gewöhnlich auf ein Konfidenzintervall $\mathbb{K} = [u, v]$ zurückgegriffen. Das Konfidenzintervall mit dem Konfidenzniveau $\gamma \in [0, 1]$ garantiert, dass im Mittel in 100γ von 100 Fällen $u < p_\Sigma < v$ gilt.

Das in überwältigender Mehrheit verwendete Standard-Intervall dieses Problems, das Wald-Intervall [127], basiert auf einer Approximation der Binomial- durch die Normalverteilung und lautet

$$\mathbb{K}_W = \hat{p} \pm z_{\alpha/2} \sqrt{\hat{p}(1 - \hat{p})/N}, \quad (5.7)$$

wobei

$$z_{\alpha/2} = \Phi^{-1}(1 - \alpha/2) \quad (5.8)$$

das $(1 - \alpha/2)$ -Quantil der Standardnormalverteilung mit der Verteilungsfunktion $\Phi(z)$ ist. Für ein Konfidenzniveau von 95% ($\gamma = 0.95$) ist das Fehlerniveau $\alpha = 1 - \gamma = 0.05$ und $z_{0.025} = 1.96$ [128].

Auch wenn das Wald-Intervall für die meisten Fälle sehr zuverlässig ist, so ist doch hinlänglich bekannt, dass es für kleine N und für \hat{p} sehr nahe an 0 bzw. 1 unbrauchbar wird. Für die hier erstellte Statistik ist es also eindeutig nicht geeignet, da N nicht besonders groß ist und einige \hat{p} tatsächlich verschwinden. Für solche Grenzfälle werden in [129] mehrere funktionierende Alternativen vorgeschlagen, von welchen ich wegen seiner verblüffenden Einfachheit das Agresti-Coull-Intervall [130]

verwende. Dieses führt zunächst eine von Wilson [131] vorgeschlagene Neuzentrierung

$$\tilde{p} = \tilde{X}/\tilde{N} = \frac{X + z_{\alpha/2}^2/2}{N + z_{\alpha/2}^2} \quad (5.9)$$

des Standard-Intervalls aus und benutzt weiterhin das Wald-Interval (5.7) mit \tilde{p} anstelle von \hat{p} . Im Fall eines gewünschten Vertrauensniveaus von 95% kann das z-Quantil bedenkenlos durch $z_{0.025} \approx 2$ genähert werden, wodurch das modifizierte Intervallzentrum einfach

$$\tilde{p} = \frac{X + 2}{N + 4} \quad (5.10)$$

ist. Die simple und dennoch hervorragend funktionierende (ausführlicher Nachweis in [128]) Korrektur des Standard-Intervalls lautet also: “Addiere 2 Gewinner und 2 Nieten.”

5.4 Messung der lokalen Gitterkoinzidenz

Streng genommen ist die “wahre” Koinzidenz von Gitterpunkten immer Null, wenn nicht ein Kriterium für die tolerierte Abweichung von den nach der CSL-Theorie exakten Werten festgelegt wird. Alle bisher in dieser Arbeit vorgestellten Akzeptanzkriterien bezogen sich auf die maximal zulässige Abweichung $|\phi_\Sigma - \phi(t \geq t_{\text{ori}})|$ des Rotationswinkels bei als stimmig angenommener Drehachse. Die Auswertung der speziellen Ausrichtungen, welche die in zufälliger Orientierung konfrontierten Partikel freiwillig eingenommen haben, hat u.a. ergeben, dass die Wahl des Akzeptanzkriteriums i.a. einen großen Einfluss auf das statistische Ergebnis hat (Abb. 5.7). Mit Ausnahme von dieser Gegenüberstellung ist in den gezeigten Σ -Wahrscheinlichkeitsverteilungen die Information über die Genauigkeit, mit welcher das verwendete Kriterium erfüllt worden ist, komplett verborgen. Darüber hinaus haben wir einen weiteren wichtigen Punkt in der jüngsten Diskussion noch völlig missachtet: den Freiheitsgrad der Translation beider Gitter. Grundsätzlich könnten diese zwar unter der Maßgabe des strengsten Kriteriums z.B. eindeutig ein $\Sigma=3$ -CSL-Gitter erzeugen, aber zusätzlich derart gegeneinander *verschoben* sein, dass von keiner Koinzidenz irgendeines Paares von Gitterpunkten mehr gesprochen werden kann.

Diese Überlegung motiviert schließlich eine etwas andere Form der Charakterisierung der eingenommenen Gitterorientierungen, und zwar anhand der tatsächlichen Anzahl an Paaren von Punkten aus beiden Gittern, welche als im Raum “koinzident” bezeichnet werden können. Natürlich führt das auch auf die Notwendigkeit eines neuen Kriteriums dafür hinaus, welcher maximale Abstand zwischen den beiden Punkten noch toleriert werden soll. Ähnlich wie bei den klassischen Akzeptanzkriterien muss diese neue Bedingung kalibriert werden, und das erfolgte anhand mehrerer bereits durchgeführter Simulationen, welche mit den geringsten aufgetretenen Abweichungen ein $\Sigma=3$ -CSL hervorgebracht haben. Das Vorgehen bei der Kalibrierung macht — neben der Einbeziehung einer Gittertranslation — einen weiteren Vorteil dieser neuen Charakterisierung deutlich: Die Auswertung des Kriteriums kann auf

einen bestimmten Raumbereich des Systems eingegrenzt werden und berücksichtigt damit insbesondere auch die Größe der Partikel. Wir gehen noch einen Schritt weiter und konzentrieren das Ausmessen der Abstände zwischen nächsten Nachbargitterpunkten auf einen ca. 6 Atomradien breiten Zylinder um die Berührungsstelle der Partikel herum. Die Kalibrierung des maximal erlaubten Punktabstandes d_{max} für ein Koinzidenzpaar erfolgte dann durch bestmögliche Annäherung der resultierenden Akzeptanzquote an den erwarteten Wert $1/3$ und ergab $d_{max} = 0.2$. Eine Wiederholung der Prozedur mit den sichersten Vertretern der (bei $R = 7$) zweithäufigsten CSL-Klasse $\Sigma = 11$ bestätigte diesen Wert.

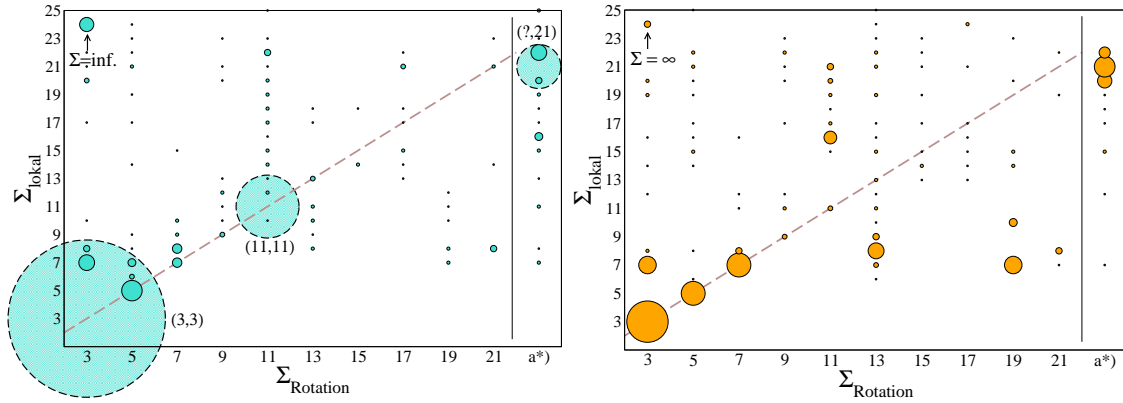


Abbildung 5.9: Ergebnisse aus den Messungen des tatsächlichen Koinzidenzanteils $1/\Sigma_{\text{lokal}}$ von Gitterpunkten im Bereich der Korngrenze bei den Simulationen aus Abb. 5.6; der Radius eines Kreises an der Position (x, y) ist proportional zu der Anzahl an Simulationen, die nach der bisherigen Einteilung vom CSL-Typ $\Sigma_{\text{Rotation}} = x$ sind und ein $\Sigma_{\text{lokal}} = y$ aufweisen. In den äußerst rechten Spalten “a *)” sind Simulationen aufgeführt, bei denen kein Σ_{Rotation} gefunden wurde, obwohl die beiden Gitter spontan fest eingerastet sind.

Ich betone an dieser Stelle, dass die beschriebene Methode der “lokalen Koinzidenzmessung” die CSL-Klassifizierung nicht *ersetzen* sondern unterstützen bzw. als Gegenprobe dienen soll. Aus diesem Grund wurden folgende Systeme derart getestet: Alle in den Diagrammen 5.6 enthaltenen Simulationen mit $\Sigma < 23$ und eine beachtliche Anzahl (99) von Fällen, denen *kein* Σ -Wert zugeordnet werden konnte, obwohl die Orientierung abrupt und unter sehr geringen Oszillationen eingerastet ist, wie es sonst nur bei den niedrig indizierten CSL-Typen zu beobachten ist. Zur direkten Vergleichbarkeit sind aus den lokalen Koinzidenzzählungen entsprechende lokale CSL-Indizes

$$\Sigma_{\text{lokal}} = \left\lfloor \frac{\text{Gesamtzahl vermessener Punktpaare}}{\text{Zahl koinzidierender Gitterpunkte}} \right\rfloor$$

errechnet worden, welche im Gegensatz zu den bisher allein aus der relativen Rotation der Gitter errechneten Indizes Σ_{Rotation} auch gerade Werte annehmen können.

In den Diagrammen der Abbildung 5.9 sind an den Positionen der Matrizen mit Σ_{lokal} in den Zeilen und Σ_{Rotation} in den Spalten die Simulationen, welche diese beiden

Messwerte ergaben, anhand von Kreisen symbolisiert, deren Radius proportional zur Anzahl der entsprechenden Fälle ist. Wie auch in Abb. 5.6 sind links die Ergebnisse der Versuchsreihe mit den kleinsten Partikeln und rechts die der größten Partikel gezeigt. Bei einer ausnahmslosen Übereinstimmung beider Charakterisierungen wären alle Kreise auf den mit gestrichelten Linien eingezeichneten Hauptdiagonalen angeordnet. Offenbar gibt es aber, besonders bei den großen Partikeln, auch deutliche Abweichungen, hin zu weniger aber auch zu gesteigerter Koinzidenz. Zu beachten ist noch die Tatsache, dass sich so gut wie *keine* der untersuchten Simulationen außerhalb der dargestellten Matrizen bewegen, d.h. ein $\Sigma_{\text{lokal}} > 25$ aufweisen. Eine interessante Ausnahme sind 13 Fälle, für welche die weiter oben hypothetisch angenommene Situation, $\Sigma_{\text{Rotation}} = 3$ aber *keine* tatsächlich koinzidierenden Punkte, eingetreten ist. Diese sind als “ $\Sigma = \infty$ ” in die Diagramme eingezeichnet worden. Die jeweils letzte Spalte bezieht sich *nicht* auf $\Sigma_{\text{Rotation}} = 23$, sondern auf die Simulationen, die trotz deutlichen Einrastens *keinen* CSL-Index ergeben haben. Dass sich diese fast alle an der Oberkante bei $\Sigma \simeq 21$ aufhalten, deutet jedoch darauf hin, dass sie die im Rahmen der Kalibrierung minimal erreichbare lokale Koinzidenz aufweisen. Eine Erklärung der Bedeutung dieser speziellen Funde kann die neue Charakterisierung also ebenfalls nicht liefern.

Anders verhält es sich mit der beobachteten unerwarteten Häufung von $\Sigma = 13$ und $\Sigma = 19$ bei den größten Partikeln, insbesondere im Vergleich zu der Statistik für die kleinsten. Das rechte Diagramm in Abbildung 5.9 zeigt deutlich, dass die Kohärenz von Gitterpunkten im Bereich der Korngrenze für beide CSL-Typen gegenüber des formalen Wertes erheblich gesteigert ist, nämlich von $1/13$ auf $\approx 1/8$ bzw. von $1/19$ auf $\approx 1/7$. Anscheinend hängt es also von der Größe der Partikel ab, ob eine derartige Optimierung der Gitterausrichtung innerhalb einer speziellen CSL-Klasse möglich ist.

Zwei weitere Auffälligkeiten der lokalen Koinzidenzüberprüfung betreffen die Zwillingsgrenze ($\Sigma = 3$) und den bei den kleinen Partikeln bisher unerklärlich beliebten CSL-Typ mit $\Sigma = 11$. Bei den vermeintlichen Zwillingsgrenzen weist nämlich eine auffällige Zahl an Individuen (ca. 20) die gleiche, verringerte Koinzidenz von $1/7$ auf, und bei den großen Partikeln offenbaren fast alle Kandidaten mit $\Sigma_{\text{Rotation}} = 11$ — ganz im Gegensatz zu den kleinen Partikeln — eine tatsächlich niedrigere Gitterübereinstimmung.

Dennoch hat die Überprüfung für die am häufigsten eingenommenen gegenseitigen Orientierungen ($\Sigma = 3, 5, 7$ und 11) der Partikel auch die entsprechenden Bruchteile lokal zusammenfallender Gitterpunkte ergeben und somit die grundsätzliche Anwendbarkeit der CSL-Klassifizierung auf unsere Systeme bestätigt. Die hier nicht aufgeführten Fälle mit $\Sigma_{\text{Rotation}} = 1$ zeigen übrigens *alle* eine 100%-ige Koinzidenz mit einem maximalen Paarabstand von $d_{\text{max}} \approx 0.02$.

5.5 O-lattice-Theorie

Im Rahmen der CSL-Theorie ist die herausragende Häufigkeit des $\Sigma=11$ -Gitters bei kleinen Ausgangspartikeln nicht erklärbar, denn dessen Wahrscheinlichkeit sollte

noch etwas kleiner sein als die des “Vorgängers” $\Sigma = 9$. Auch die Analyse anhand der lokalen Koinzidenzmessung, welche einen Hinweis auf die Bedeutung der auffälligen Typen $\Sigma = 13$ und $\Sigma = 19$ bei den größten Partikeln gibt, scheitert in diesem Fall.

Um die Besonderheit des $\Sigma=11$ -Gitters zu verstehen, wollen wir nun doch die oben erwähnte und prinzipiell sehr abstrakte 0-Gitter-Theorie bemühen. Aufgrund des großen mathematischen Aufwands der vollständigen Formulierung werde ich hier aber nur die notwendigsten Grundlagen darstellen.

Dem großen Nachteil der mathematischen Diskretheit des CSL-Modells, manifestiert durch die Bedingung, dass x und y in den Ausdrücken (5.2) und (5.3) ganze Zahlen sind, sind wir durch die Festlegung auf ein Toleranzkriterium begegnet. Dadurch konnten wir eine *eindeutige* Klassifizierung der bei den Simulationen entstandenen Konfigurationen vornehmen. Die grundsätzlichen Limitationen der CSL-Theorie sind dadurch jedoch nicht angetastet worden. Das 0-Gitter-Modell hat diese Art der Einschränkung dagegen nicht, es ist eine durchweg kontinuierliche Theorie. Darüber hinaus beschränkt sie sich nicht nur auf eine Koinzidenz der Gitterpunkte, sondern berücksichtigt *alle* periodisch wiederkehrenden Muster im konstruierten Übergitter, auch dann, wenn kein einziger Gitterpunkt mit einem weiteren zusammenfällt. Weiterhin ist die affine Transformation \mathbf{A} , welche das Referenzgitter (I) in das Gitter (II) überführt, jetzt völlig beliebig, kann neben einer Rotation also z.B. auch noch Dehnungen enthalten. Dadurch wird eine Beschreibung von sog. *Phasengrenzen* (“phase boundaries”), bei welchen verschiedenartige Kristalle zusammentreffen, ebenfalls möglich.

Die Grundgleichung des 0-Gitter-Modells lautet

$$(\mathbf{1} - \mathbf{A}^{-1}) \underline{x}^{(0)} = \underline{t}^{(I)}, \quad (5.11)$$

wobei $\underline{t}^{(I)}$ ein beliebiger Translationsvektor des Gitters (I) ist. Die Lösungen $\underline{x}^{(0)}$ der Gleichung sind die “Äquivalenz-“ oder “0-Punkte“ im erzeugten Übergitter. Diese Punkte können nun auf verschiedene Art und Weise interpretiert werden, z.B. bilden sie die Menge aller Koordinatenursprünge bezüglich welcher die Anwendung der Transformation \mathbf{A} ein zu (II) äquivalentes Translationsgitter erzeugt. In dem Spezialfall einer Rotation, die zu einem CSL-Gitter führt, enthält die Menge der 0-Punkte die Koinzidenzpunkte als Teilmenge. Im Allgemeinen sind die 0-Punkte aber weder diskret noch periodisch im Raum und haben auch nicht unbedingt eine physikalische Bedeutung.

Von entscheidender Wichtigkeit für die Beschaffenheit des 0-Gitters ist der Rang der Matrix $\mathbf{T} = \mathbf{1} - \mathbf{A}^{-1}$. Nur wenn $\text{Rang}(\mathbf{T}) = 3$ ist, gilt

$$\det(\mathbf{T}) \neq 0 \quad \Rightarrow \quad \underline{x}^{(0)} = \mathbf{T}^{-1} \underline{t}^{(I)}, \quad (5.12)$$

und die dann abzählbar vielen, *diskreten* 0-Punkte bilden ein neues periodisches Translationsgitter, das 0-Gitter. Wenn $\text{Rang}(\mathbf{T}) = 2$, dann definiert die Grundgleichung (5.11) schon überabzählbar viele 0-Punkte auf einer “0-Geraden”, und für $\text{Rang}(\mathbf{T}) = 1$ gibt es ganze “0-Ebenen“, deren Punkte *alle* Äquivalenzpunkte sind.

Im Gegensatz zum CSL-Modell sind die unterschiedlichen Möglichkeiten, ein spezielles Übergitter zu erzeugen, hier nicht mehr absolut gleichwertig, sondern von physikalischer Bedeutung ist bei einer Mehrdeutigkeit nur diejenige Transformation mit der betragsmäßig kleinsten Determinanten, d.h. wir fordern

$$|\det(\mathbf{A})| \quad \text{minimal!} \quad (5.13)$$

Die Tabelle 5.4, welche aus [114] zusammengestellt wurde, zeigt die so festgelegte “bedeutsame” erzeugende Rotation und die entsprechende Determinante $|\det(\mathbf{T})|$ für die ersten 6 CSL-Gitter.

Σ	$\phi / < h k, l >$	$ \det(\mathbf{T}) $
3	70.53° / < 110 >	0.0
5	78.46° / < 211 >	0.2
7	21.79° / < 111 >	0.143
9	38.94° / < 110 >	0.111
11	50.48° / < 110 >	0.0
13	22.62° / < 100 >	0.154

Tabelle 5.4: Die physikalisch bedeutsame erzeugende Rotation und die entsprechende Determinante für die ersten 6 CSL-Gitter; hier wird der qualitative Unterschied von $\Sigma = 3$ und $\Sigma = 11$ zu den anderen CSL-Typen deutlich.

Erfreulicher Weise liefert diese kleine Aufstellung bereits den Schlüssel zum verbliebenen Rätsel: Ausgerechnet für die CSL-Orientierungen $\Sigma = 3$ und $\Sigma = 11$ existiert eine Transformation mit der minimalen Determinanten $\det(\mathbf{T}) = 0$. Das bedeutet nun nach der obigen Aussage, dass $\text{Rang}(\mathbf{T}) < 3$ ist und somit mindestens eine ganze Gerade von Äquivalenzpunkten existiert. Im Gegensatz zu den übrigen CSL-Typen beinhaltet also jede Elementarzelle des S3- und des S11-Übergitters statt einer diskreten Anzahl schon unendlich viele 0-Punkte. Daraus erklärt sich schließlich die signifikante Häufigkeit dieser speziellen Orientierungen bei den Simulationen. Die nächsten CSL-Typen mit $\det(\mathbf{T}) = 0$ sind übrigens S33 und S35, von denen letztere gemäß Abbildung 5.6 tatsächlich noch eine signifikant verstärkte Häufigkeit zeigt.

Trotz des schnellen Erfolgs bei dem ersten Versuch, die Simulationsergebnisse mit Hilfe der O-lattice-Theorie zu interpretieren, habe ich auf eine weitergehende Analyse der Orientierungsphase an dieser Stelle verzichtet, da ich dem nun folgenden Themenbereich, die Verschmelzungsphase der Partikel, eine ebenso hohe Priorität eingeräumt habe.

5.6 Fazit

Zum Abschluss des ersten Ergebnisteils dieser Arbeit können folgende Erkenntnisse als vertrauenswürdig genannt werden:

- Die Orientierungsphase ist von kurzen Abfolgen kleiner, schneller Umorientierungen und Momenten des Verharrens geprägt.
- Die Stärke der einzelnen Rotationen variiert im Bereich zwischen 0° und ca. 20° , in seltenen Fällen wurden auch $\approx 90^\circ$ beobachtet.
- Die Dauer der Orientierungsphase liegt — unabhängig von der Partikelgröße — in den *meisten* Fällen bei ca. 0.5 ns.
- Aufgrund des mäßigen Abfalls der Häufigkeitsverteilungen zu längeren Orientierungszeiten hin, liegen die *mittleren* Zeiten — je nach Partikelgröße — zwischen 9 ns und 17 ns.
- Die mittlere Orientierungszeit der Partikel wächst im untersuchten Bereich mit hoher Genauigkeit *linear* mit dem Partikelradius an.
- Die Coincidence-Site-Lattice-Analyse der von den Partikeln dauerhaft eingenommenen Orientierungen belegt eine signifikante Favorisierung fast aller CSL-Typen bis zum Wert $\Sigma=45$.
- Der Anteil an Simulationen, in denen ein $\Sigma < 47$ eingenommen wurde, fällt (nach dem Palumbo-Aust-Kriterium) von 56% bei den kleinsten Partikeln ($R=7$) auf 34% bei den größten Partikeln ($R=13$) ab.
- Die herausragenden Häufigkeiten (jeweils $\geq 10\%$) von völliger Deckungsgleichheit ($\Sigma=1$), der Zwillingsgrenze ($\Sigma=3$) und von $\Sigma=11$ bei den kleinsten Partikeln verringern sich zu den größten Partikeln hin um ca. 60%.
- Die am häufigsten eingenommenen Gittertypen weisen die kürzesten Orientierungszeiten auf.
- Die drei verschiedenen Ansätze, CSL-Theorie, lokale Koinzidenz von Gitterpunkten und 0-Lattice-Theorie, können zusammen die auffälligsten Merkmale der gefundenen Verteilungen erklären.
- Wesentliche Ergebnisse der Untersuchung befinden sich im Einklang mit zahlreichen experimentellen Untersuchungen [132, 133, 134, 135]

Angesichts dieser Ergebnisse erachte ich diesen Teil meiner Arbeit und damit auch das entwickelte Simulationsmodell selbst als erfolgreich. Die fundamentale Botschaft dieser Untersuchung lautet, dass ein Umorientieren von in Kontakt gebrachten Partikeln in eine “geeigneteren“ Lage eine Nano-Eigenschaft ist, die mit wachsender Primärpartikelgröße verschwindet.

Kapitel 6

Die Verschmelzungsphase

Nachdem im vorausgegangenen Kapitel untersucht wurde, unter welchen Voraussetzung Korngrenzen zwischen zwei im freien Raum zusammentreffenden Nanopartikeln entstehen, und welcher Art diese sind, lautet die zentrale Fragestellung in diesem Kapitel nun: Welchen Einfluss haben die am häufigsten auftretenden Korngrenzen auf das weitere Verschmelzen der Partikel?

Im ersten Unterkapitel wird anhand einiger speziell ausgewählter Beispielsimulationen ein Überblick über die wesentliche Merkmale und den allgemeinen Charakter des Sinterverhaltens der untersuchten Systeme gegeben. Aus diesen Beobachtungen heraus werden konkretere Fragestellungen formuliert, welche in den darauf folgenden Abschnitten einzeln untersucht werden. Die umfassenden quantitativen Analysen beschränken sich dann auf die beiden häufigsten Gitterkonstellationen $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 3$. Die Auswahl der untersuchten Messgrößen bzw. Charaktereigenschaften orientiert sich natürlich an bereits allgemein akzeptierten theoretischen sowie experimentellen Erkenntnissen, wodurch die hier erzielten Ergebnisse an verschiedenen Stellen mit bereits vorhandenen Daten verglichen werden können. Ferner wird es möglich sein, auch eine übliche generelle Schlussfolgerung aus der CSL-Theorie nachzuprüfen.

6.1 Allgemeine Charakteristik

6.1.1 Bedeutung der Gitterbewegungen

Die Tatsache, dass die Verschmelzungsphase der Nanopartikel im untersuchten Größenbereich etwa drei Größenordnungen länger dauert als die vorausgegangene Orientierungsphase, stellt ein enormes Zeitproblem für den bisher verwendeten Hybrid-Algorithmus dar. Wegen der ebenfalls aus Effizienzgründen erfolgten Festlegung auf hohe Temperaturen ist hierbei kein Geschwindigkeitsvorteil gegenüber den weitaus exakteren MD-Simulationen mehr zu erwarten. Andererseits ist die Abgrenzung der Verschmelzungs- zur Orientierungsphase gerade dadurch gegeben, dass die Gitter plötzlich in einer offenkundig dauerhaften Orientierung einrasten. Das wirft die Idee auf, in der zweiten Sinterphase zugunsten einer gesteigerten Simulationsgeschwindigkeit auf die Gitterdynamik (RBD) zu verzichten.

Es hat sich aber auch gezeigt, dass die beiden Kristallgitter im weiteren Verlauf der Simulationen nicht völlig regungslos sind, sondern mehr oder weniger starke Oszillationen um die Gleichgewichtslage vollziehen. Bei einer sehr "glatten" Grenzschicht ist z.B. auch ein gegenseitiges Abgleiten der Partikel denkbar, was bei Kupfer-Nanopartikeln im Ultrahochvakuum tatsächlich experimentell beobachtet wurde [56].

Um die tatsächliche Bedeutung der Freiheitsgrade der relativen Gitterbewegung während der späteren Sinterstadien beurteilen zu können, sind für einige spezielle Gitterorientierungen Langzeitsimulationen unter fortlaufender Verwendung des vollwertigen Hybrid-Algorithmus durchgeführt worden. Als Ausgangskonfigurationen dienten dabei Konfigurationen, die aus den Simulationen zur Orientierungsphase von Primärpartikeln mit dem Radius $R = 9$ hervorgegangen sind. Die benötigte Rechenzeit pro Langzeitsimulation lag im Bereich zwischen einer und drei Wochen.

Dadurch, dass bei diesen Simulationen bis zu einer Milliarde RBD-Schritte ausgeführt worden sind, ist noch ein weiteres Problem aufgetaucht, welches bei der Untersuchung der Orientierungsphase noch nicht zu beobachten war: Ein zeitlich zunehmender Gesamtdrehimpuls des Systems. Dieser Effekt konnte aber durch das Einfügen eines einfachen Dämpfungsterms, welcher die Winkelgeschwindigkeit der Partikel in jedem RDB-Schritt um 1% verkleinert, erfolgreich unterdrückt werden.

Zum Vergleich des Sinterverhaltens der speziellen Partikelpaare mit niedrigindizierten CSL-Orientierungen ist in Abbildung 6.1 der zeitliche Verlauf der Gyrationenradien (siehe Kapitel 3.7.3) aufgetragen. Während die dicken, durchgezogenen Linien die Messwerte der Langzeitsimulationen unter Verwendung des Hybrid-Algorithmus darstellen, zeigen die gestrichelten Kurven die entsprechende Größe der Vergleichssimulationen mit gleichen Ausgangskonfigurationen aber bei Verzicht auf eine Gitterdynamik. In diesen Fällen wurden die 6 Freiheitsgrade auf diejenigen Werte festgelegt, die sich am Ende der Orientierungsphase eingestellt hatten (Programm-Variante "B").

Die Frage nach der Auswirkung einer Unterdrückung der Gitterbewegungen hängt eng mit der Bedeutung der in Kapitel 2.1 erläuterten Korngrenzendiffusion

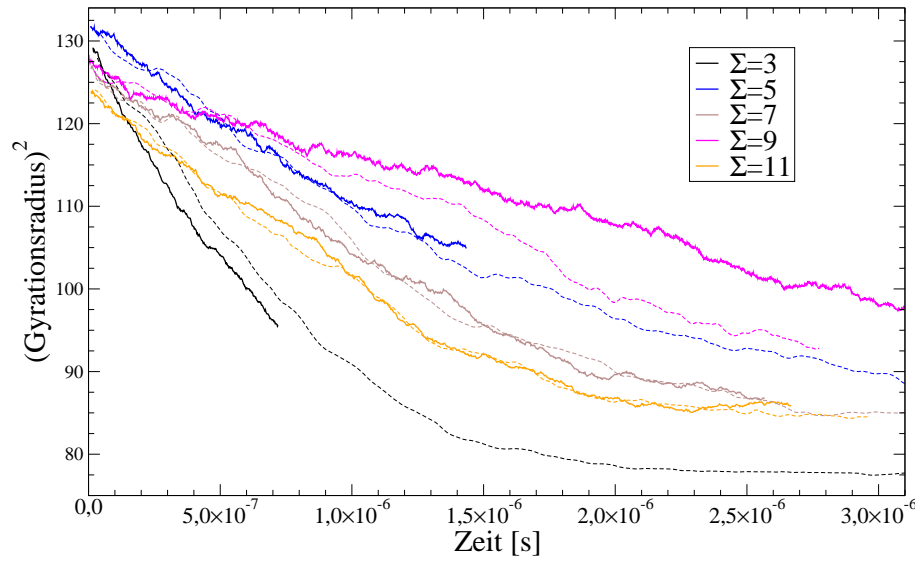


Abbildung 6.1: Vergleich des Sinterverhaltens spezieller CSL-Ausgangskonfigurationen (Primärpartikelradius 9) anhand des zeitlichen Verlaufes des Gyrationsradius; während die durchgezogenen Linien die Messwerte unter Verwendung des vollwertigen Hybrid-Algorithmus (mit 1% Dämpfung der Rotation pro Integrationsschritt) zeigen, sind die Gitter bei den gestrichelten Kurven dauerhaft fixiert worden.

als Massentransportmechanismus zusammen, da dieser auf einem sukzessiven Zusammenrücken der Partikelschwerpunkte beruht. Bei der dauerhaften Fixierung der Kristallgitter ist eine Korngrenzendiffusion daher ebenfalls prinzipiell unterdrückt.

Im Großen und Ganzen zeigt die Gegenüberstellung der Kurven mit bzw. ohne Gitterdynamik ein qualitativ gleiches Verhalten. Lediglich bei den Korngrenzen der Typen $\Sigma = 3$ und $\Sigma = 9$ ist eine nennenswerte Abweichung zu sehen, jedoch in verschiedene Richtungen: Während das Versintern bei der Zwillingsgrenze unter Einbeziehung der Gitterbewegung minimal beschleunigt erscheint — wenngleich sich diese Abweichung im Rahmen der statistischen Schwankungen der Messgröße bewegt — ist das Verschmelzen im Fall $\Sigma = 9$ hingegen eindeutig leicht verzögert. Die Auftragung 6.1 zeigt also, dass *innerhalb unseres Sintermodells* eine Gitterfixierung keine gravierende Einschränkung für die Untersuchung der späteren Sinterstadien darstellt. Insbesondere sind keinerlei Hinweise darauf zu erkennen, dass wir dadurch eine effektive Korngrenzendiffusion unterdrücken. Um diesen Punkt noch etwas genauer zu erkunden, ist im Verlauf von drei der gezeigten Hybrid-Simulationen der räumliche Abstand der Gitterursprünge aufgezeichnet worden (Abbildung 6.2).

Unter der Wirkung einer Korngrenzendiffusion müsste der Abstand der beiden Kristallgitter mit der Zeit kontinuierlich abnehmen. Da die Abstandsänderungen $d(t) - d(t_0)$ der Gitterursprünge in allen drei Fällen jedoch mit der Zeit monoton ansteigen, kann die Beteiligung einer Korngrenzendiffusion ausgeschlossen werden. Das leichte Auseinanderrücken der Gitter in der Größenordnung eines zehntel Atomradius während des kompletten Versinterns kann durch die stetige Vergrößerung der

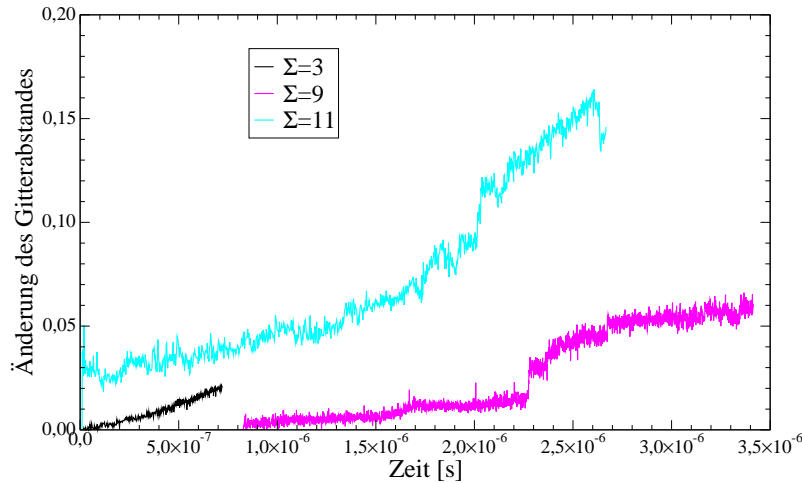


Abbildung 6.2: Die zeitliche Zunahme des Abstandes beider Gitter in drei der Langzeitsimulationen aus Abb. 6.1 bestätigt, dass in unserem Sintermodell *keine* Korngrenzendiffusion stattfindet.

Grenzfläche zwischen den Partikeln erklärt werden. Unter der Annahme einer gewissen Rauheit dieser inneren Oberflächen kann die in Abb. 6.2 aufgetragene Größe als die Breite des Rauheitsprofils interpretiert werden.

Das Ausbleiben einer Korngrenzendiffusion in unserem Modell ist vermutlich hauptsächlich auf das Verbot elastischer Verzerrungen zurückzuführen, durch welche “störendes” Material in der Korngrenze leichter zu deren Rand hin befördert werden könnte, um den notwendigen Raum für ein Zusammenrücken der Partikel freizugeben. Auch ist es gut vorstellbar, dass ebenfalls unterbundene kollektive Prozesse für eine Korngrenzendiffusion wichtig sind. Eine kleine Insel von wenigen Atomen auf einer sonst ebenen Facette z.B., welche größere Hohlräume in der Korngrenze verursachen und eine kleine Rotation der Partikel verhindern kann, ist in unserem Modell quasi immobil. Durch ein kollektives Verschieben dieser Insel um nur wenige Atomdurchmesser könnten Optimierungsbewegungen möglich werden, in deren Folge sich auch die Partikelschwerpunkte annähern.

6.1.2 Wesentliche Merkmale häufiger CSL-Gitter

Die Beobachtungen im vorausgegangenen Abschnitt bringen uns zu der Einschätzung, dass wir unser Modell des Sinterns keinen zusätzlichen bedeutsamen Einschränkungen unterwerfen, wenn wir zur Untersuchung der weiteren Verschmelzung der Partikel auf die Gitterdynamik verzichten. Aus diesem Grund sind alle nun folgenden Simulationen mit der zweiten Variante “B” des Simulationsprogrammes, d.h. mit zwei in einer speziellen Orientierung fest miteinander verbundenen Gitter, durchgeführt worden. Diese spezielle Orientierung ist aber immer als Resultat aus einer Hybrid-Simulation hervorgegangen, in welcher die Orientierungsphase be-

reits abgeschlossen war. Im Prinzip könnten wir ohne irgendwelche Einbußen jetzt auch noch zu beliebig niedrigen Temperaturen heruntergehen, womit der Geschwindigkeitsvorteil gegenüber MD-Simulationen exponentiell ansteigen würde. Aber in Anbetracht dessen, dass wir weiterhin die Abhängigkeit der Phänomene von der Partikelgröße im Auge behalten wollen, würde eine zusätzliche Variation des Parameters *Temperatur* den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Die Fortsetzung der bereits durchgeführten Hybrid-Simulationen soll schließlich aus verständlichen Gründen unter Beibehaltung der bisher verwendeten Temperatur erfolgen.

Da wir durch die Verwendung des Simulationsprogrammes “B” eine um etwa drei Größenordnungen gesteigerte Simulationsgeschwindigkeit erreichen, können wir die folgenden Untersuchungen anhand der größten verwendeten Primärpartikel mit dem Radius $R = 13$ durchführen. Durch das gesteigerte Verhältnis aus Partikelgröße und Ausdehnung der CSL-Elementarzellen (siehe Kapitel 5.3.3) erwarten wir ein deutlicheres Bild davon, welchen Einfluss die Art der Korngrenze auf das Sinterverhalten der Partikel hat. Dieser Fragestellung nähern wir uns zunächst erneut durch eine Gegenüberstellung des zeitlichen Verlaufes des Gyrationradius’ einiger Beispielsysteme in Abbildung 6.3.

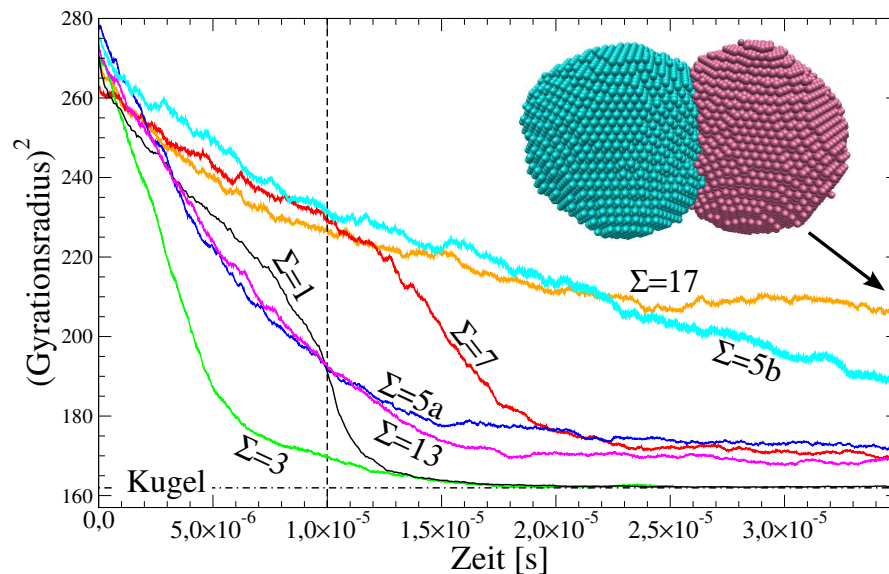


Abbildung 6.3: zeitlicher Verlauf des Gyrationradius einiger CSL-Konfigurationen (Primärpartikelradius 13) mit kleinen Σ -Werten bis zu deren scheinbarem Gleichgewicht; die jeweils simulierte Realzeit betrug (bei allen $\Sigma > 3$) etwa 0.05 ms, wobei die Messwerte alle auf dem hier gezeigten Endniveau blieben. Nebem diesem Gleichgewichtswert unterscheiden sich die Kurven deutlich in der anfänglichen Steigung, und auch im generellen Verlauf: Während die meisten Kurven durchweg positiv gekrümmt sind, besitzen diejenigen von $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 7$ mindestens einen Wendepunkt; auffällig ist auch die gute Übereinstimmung der Kurven von $\Sigma = 5a$ und $\Sigma = 13$, wohingegen die Konfiguration $\Sigma = 5b$ trotz identischem CSL-Gitter gegenüber der Kurve “a” ein ganz anderes Verhalten zeigt.

Die höhere Geschwindigkeit der reinen KMC-Simulationen erlaubt uns nun nicht nur

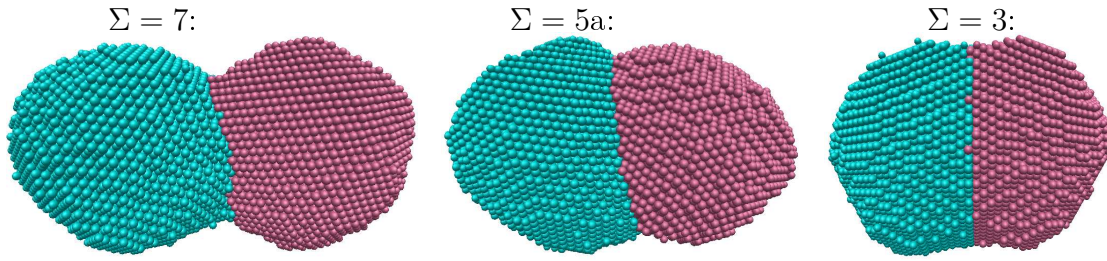


Abbildung 6.4: Aufnahmen dreier Systeme aus Abb. 6.3 zur Zeit $t = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$

die Untersuchung größerer Partikel, sondern auch deren Beobachtung über deutlich längere Zeiten von bis zu einigen Millisekunden. Da sich aber die Werte des Gyrationradius gegenüber den Werten am rechten Rand der Abb. 6.3 im weiteren Verlauf nicht mehr änderten (abgesehen von $\Sigma = 5b$, welcher noch auf den Wert 185 abfällt), sind die Simulationen (mit $\Sigma > 3$) bei $t \approx 0.05 \text{ ms}$ abgebrochen worden. Wegen dieser lang anhaltenden Konstanz bezeichne ich die entsprechenden Werte des Gyrationradius als Gleichgewichtswerte. Es kann aber anhand der bisher aufgezeichneten Daten nicht ausgeschlossen werden, dass sich die Systeme mit $\Sigma > 3$, z.B. nach einigen Sekunden, dem Zustand von $\Sigma = 1$ bzw. $\Sigma = 3$ angleichen. Letzterer kann mit Gewissheit als Gleichgewichtszustand bezeichnet werden, da der Gyrationradius der einer Kugel entsprechender Masse (Anzahl der Atome) ist. Somit haben wir in der Gleichgewichtsform ein erstes Merkmal gefunden, welches durch die Art der Korngrenze zwischen zwei Partikeln beeinflusst wird, wobei in diesem Beispiel noch der Typ $\Sigma = 17$ besonders hervorsticht. Dass dieses System noch weit von der Kugel als ultimativer Gleichgewichtsform entfernt ist, zeigt das in der Abb. 6.3 eingesetzte Bild dieser Simulation, welches zum Zeitpunkt $t = 3.5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ aufgenommen wurde. Das Bild läßt insbesondere einen ungewöhnlich spitzen dihedralen Winkel erkennen, welcher auf eine hohe spezifische Energie dieser Art von Korngrenze hindeutet.

Weiterhin unterscheiden sich die Kurven sehr deutlich in der anfänglichen Steigung, d.h. in der “Sintergeschwindigkeit” der Partikelpaare. Um diese Unterschiede besser zu verdeutlichen, wurde als Zeitpunkt $t_1 = 1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ gewählt, zu welchem Schnappschüsse der drei niedrigsten Σ -Orientierungen erstellt wurden, die in Abbildung 6.4 gezeigt sind. Dieser Zeitpunkt ist natürlich nicht rein willkürlich gewählt worden, sondern er fällt mit einer Besonderheit zusammen, die (innerhalb der hier getroffenen Auswahl) nur die Typen $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 7$ aufweisen: einen mehr oder weniger deutlich ausgeprägten Wendepunkt im Kurvenverlauf, bei welchem die Krümmung vom Negativen ins Positive wechselt. Alle anderen Kurven hingegen sind von Beginn an positiv gekrümmt. Im Fall des Systems ohne Korngrenze ($\Sigma = 1$) wird sich später noch herausstellen, dass der Wendepunkt genau den Moment markiert, an dem der Hals zwischen den ursprünglichen Partikeln vollständig gefüllt ist. Exakter ausgedrückt ist es der Moment, ab welchem die Oberfläche des Systems keine konkaven Regionen mehr enthält.

Grundsätzlich nimmt das System $\Sigma = 1$ schon deswegen eine Sonderrolle ein, da es ein einziges kohärentes Gitter, also gar keine Korngrenze, beinhaltet. Umso erstaunlicher ist die Beobachtung, dass das Partikelpaar mit der “Zwillingsgrenze” ($\Sigma = 3$) ein deutlich schnelleres Verschmelzen aufweist. Bis zum Zeitpunkt t_1 nehmen auch die Gyrationenradien von $\Sigma = 5a$, 13 und 11 (hier nicht eingezeichnet) schneller ab als im Fall ohne Korngrenze. Es liegt auf der Hand, dass der Vorteil dieser Konstellationen mit der Möglichkeit des Gitterwechsels zusammenhängen muss. Diese Überlegung führt auf eine neue Sichtweise der Klassifizierung der Koinzidenzgitter:

Ein größerer Wert des charakteristischen Parameters Σ bedeutet einerseits eine Verringerung der exakten Koinzidenz von Gitterpunkten, aber andererseits eine Vergrößerung der Anzahl an tatsächlichen Gitterpunkten pro Volumen und somit an möglichen Zielplätzen für diffundierende Atome in der Nähe der Korngrenze.

Diese Feststellung betrifft in unserem konkreten Modell hauptsächlich die Oberfläche im Bereich um den Sinterhals herum, und gerade in der Geschwindigkeit des Halswachstums unterscheiden sich die hier gezeigten Simulationen. Dieser Gedankengang kann wie folgt noch weiter fortgesetzt werden: Ein höherer Σ -Wert sollte nach der CSL-Theorie tendenziell auch zu einer geringeren Atomdichte in der Grenzschicht führen. Dieses hat dann aber wiederum eine höhere Mobilität μ der dort diffundierenden Atome und somit nach (2.5) schließlich eine verringerte Relaxationszeit zur Folge.

Es ist also keineswegs sicher, dass eine Vergrößerung von Σ unbedingt eine zunehmende Behinderung des Versinterns bedeutet. Diese Erkenntnis bestätigt sich auch darin, dass in der Auftragung 6.3 die Kurven zu $\Sigma = 5a$ und $\Sigma = 13$ fast deckungsgleich sind. Eine wegen der Übersichtlichkeit hier nicht eingezeichnete Kurve mit $\Sigma = 11$ verläuft z.B. noch zwischen S13 und S3 und erreicht am Ende sogar fast die perfekte Kugelform. In diesem Zusammenhang muss allerdings beachtet werden, dass die Bedeutung der räumlichen Dichte von Gitterpunkten in unserem Modell dadurch künstlich verstärkt wird, dass wir keine elastischen Verrückungen der Atome zulassen. Indirekt weisen die Beobachtungen also darauf hin, dass elastische Verzerrungen im Bereich der Korngrenze einen spürbaren Einfluss auf das Sinterverhalten haben könnten. Darüber hinaus fehlen in unserem Modell, wie in Kapitel 3.3.2 ausführlich erörtert, die hcp-Bindungsplätze des fcc-Gitters. Da sich mit diesen die Anzahl an Gitterplätzen sogar verdoppelt, kann davon ausgegangen werden, dass deren Beteiligung einen noch größeren Vorteil für eine schnelle Relaxation bringen kann, als die Zwillingsgrenze gegenüber dem reinen fcc-Gitter erreicht.

Der Wert Σ ist also offensichtlich für sich allein nicht dazu geeignet, das Sinterverhalten eines Partikelpaares hinreichend vorherzusagen. Das wird auch daran deutlich, dass die sehr verschieden verlaufenden Kurven $\Sigma = “5a”$ bzw. “5b” zu zwei Konfigurationen gehören, welchen beiden ein identisches Koinzidenzgitter zugrunde liegt. Aus diesem Grund werden wir im folgenden Abschnitt die Charakterisierung einer Korngrenze erweitern.

Da — wie sich immer wieder von neuem bestätigt — die Gittertypen $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 3$ eine ganz besondere Bedeutung haben, sind diesen eigene Unterkapitel (6.2 und 6.3) gewidmet, in welchen die charakteristischen Teilphasen des Sintervorganges auch quantitativ untersucht werden.

6.1.3 Eigenschaften der Grenzfläche

Dass die bisherige Charakterisierung der Korngrenzen anhand des ganzzahligen Parameters Σ für eine zuverlässige Vorhersage des Sinterverhaltens nicht ausreicht, ist nicht verwunderlich, denn die eigentliche Korngrenze ergibt sich ja erst durch die konkrete Besetzung der Koinzidenzgitterplätze mit Atomen. Der Wert Σ ist jedoch davon völlig unabhängig. Der Begriff “Korngrenze” setzt die Situation voraus, dass ein kompakter Atomcluster aus zwei klar voneinander abgrenzbaren Bereichen besteht, wobei der eine Bereich ausschließlich das Gitter (I) und der andere nur das Gitter (II) besetzt. Für die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen nehmen wir zunächst an, dass es eine nicht allzu raue, zusammenhängende Fläche ist. Zur deutlichen Darstellung dieser Grenzfläche verwende ich daher im Folgenden zunächst weiterhin eine Farbkodierung der Atome anhand des Gitters, auf welchem sie im Moment der Aufnahme sitzen.

Es ist völlig klar, dass sich die Grenzschicht erst im Verlauf des Sintervorganges langsam ausbildet und daher mit der Zeit immer genauer charakterisiert werden kann. Die bisher gezeigten Beispielaufnahmen lassen schon erkennen, dass wir bei den meisten CSL-Systemen in guter Näherung davon ausgehen können, dass die Grenzschicht sogar eine *ebene* Fläche ist. Unter dieser Voraussetzung ergeben sich für die erweiterte Charakterisierung unserer Korngrenzen genau drei neue Parameter, welche die räumliche Orientierung der Grenzebene und deren Lage auf der Hauptsymmetrieachse des Partikelpaares beschreiben. Die Vermutung besteht nun darin, dass das sehr unterschiedliche Verhalten von $\Sigma = 5a$ bzw. “5b” (Abb. 6.3) auf eine abweichende Orientierung der Grenzebene zurückzuführen ist, und dass die Ähnlichkeit von 5a und 13 auf strukturellen Gemeinsamkeiten der beiden Grenzflächen beruht.

Mit Hilfe eines einfachen Algorithmus, welcher zu jeder Messung diejenige niedrigindizierte Ebene ermittelt, welche die tatsächliche Grenzfläche zwischen den Partikeln bestmöglich approximiert, kann die erste Vermutung bestätigt werden: Die Grenzebene ist *näherungsweise* eine $\{531\}$ -Ebene im Fall $\Sigma = 5a$ und eine $\{210\}$ -Ebene bei 5b. Diese Miller-Indizes gelten in beiden Fällen für beide Partikel, wobei die Abbildung der zunächst wieder als reelle Vektoren bestimmten Raumrichtungen auf ganzzahlige Gitterabschnitte deutlich ungenauer ist als im Fall der Drehachsen für die Gitterüberführung.

Die in Kapitel 5.3.1 erwähnte Aussage der CSL-Theorie, die Grenzebene sei in den meisten Fällen die dichtest gepackte Ebene des Koinzidenzgitters und damit für ein gegebenes Σ eindeutig, scheint also für $\Sigma = 5$ *nicht* zuzutreffen. Nach Tabelle 5.2 (Seite 101) besitzt nur der Fall 5b eine dichtest gepackte Grenzebene, und bemerkenswerter Weise zeigt dieser ein deutlich langsames Verschmelzen als die Variante

5a. Diese Beobachtung deckt sich also genau mit der obigen Schlussfolgerung, dass eine geringere Atomdichte in der Grenzschicht nach der klassischen Theorie zu einer kürzeren Relaxationszeit führt.

Der ähnliche Verlauf der Kurven “5a” und “13” ist dagegen mit diesem Ansatz nicht zu erklären, denn die Grenzfläche ist im zweiten Fall *nicht* eben, sondern weist einen ausgeprägten Knick (um $\approx 30^\circ$) auf, der auch bei $\Sigma = 7$ auftritt. Die besonders auffällige Simulation $\Sigma = 17$ besitzt indes eine Grenzebene in annähernder $\langle 110 \rangle$ -Orientierung, welche allerdings sehr rau ist und mit der $\{110\}$ -Ebene des fcc-Gitters keine offensichtlichen Ähnlichkeiten hat. Die einzigen zweifelsfreien Fälle bei dieser Untersuchung sind die Zwillingsgrenze, welche eine eindeutige $\{111\}$ -Grenzebene besitzt, und die schon mehrfach erwähnte $\Sigma = 11$ -Paarung mit deutlicher $\{311\}$ -Ebene, welche nach Tabelle 5.2 auch tatsächlich die dichtest gepackte Ebene dieses Koinzidenzgitters ist.

Mobilität der Grenzfläche

Als letzter Punkt dieser ersten qualitativen Beobachtungen zur Verschmelzungsphase der Partikel betrachten wir die zeitliche Entwicklung der Grenzschicht, d.h. deren Mobilität. Hier zeigt sich zunächst, dass die Orientierung — sofern es sich tatsächlich um eine niedrigindizierte Ebene handelt — zeitlich kaum veränderlich ist. Das gilt jedoch nur für die Ebenenausrichtung im kristallographischen Sinn, aber z.B. *nicht* für den Winkel, den die Korngrenze mit der Symmetrieachse des Systems bildet. Diese Unterscheidung ist wie folgt zu verstehen: Die Korngrenze verläuft selten genau senkrecht zu der Verbindungsachse der anfänglichen Partikelzentren, was einer $\{110\}$ -Ebene eines der Partikel entsprechen würde (siehe dazu Abschnitt 4.1) und bisher nur bei dem o.g. Sonderfall $\Sigma = 17$ beobachtet wurde. Bei der Zwillingsgrenze mit ihrer $\{111\}$ -Ebene beträgt der entsprechende Ausgangswinkel genau 60° . Somit bedeutet fast jede Korngrenze eine Verletzung der Rotationssymmetrie um die Längsachse. Es zeigt sich nun, dass die sich selbst überlassenen Systeme zusätzlich zur Minimierung der freien Oberfläche auch bestrebt sind, eine Rotationssymmetrie bezüglich der Normalen auf die Grenzebene herzustellen. In den meisten Fällen ist also eine durch die Diffusion getragene “effektive Scherung” der Cluster zu beobachten. Die Orientierung der Grenzebene bezüglich des Koinzidenzgitters bleibt dabei jedoch erhalten.

Diese Beobachtung liefert auch gleich eine mögliche Erklärung für das “Problem” des Beispiels $\Sigma = 17$: Es hat sich — ggf. sogar durch die Wahl der Anfangskonfiguration bedingt — zu schnell eine Grenzebene ausgebildet, welche die angestrebte Symmetrie erfüllt aber in diesem speziellen Koinzidenzgitter die weitere Relaxation zur Kugelform nicht unterstützt.

Eine deutliche Dynamik zeigt sich hingegen bei der *Lage* der Grenzschicht auf der Schwerpunktsachse: Da eine derartige *Verschiebung* der Grenzfläche nichts anderes bedeutet als ein vermehrtes Überwechseln von Atomen zu einem der Partikel, kann die Mobilität der Grenze anhand der Anzahl an Atomen auf Gitter (I) in Abhängigkeit der Zeit dargestellt werden. Dieses ist in Abbildung 6.6 für die Simulationen aus

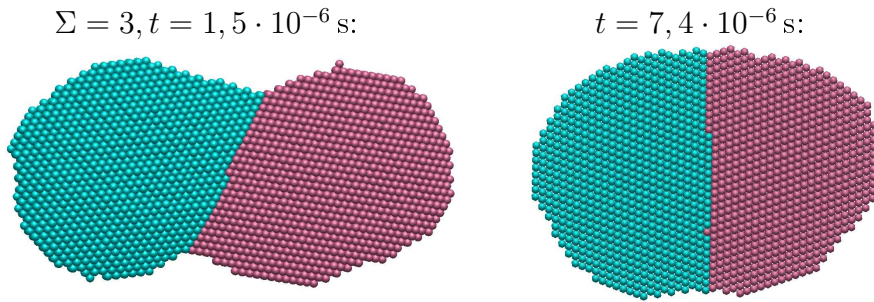


Abbildung 6.5: Diese beiden Momentaufnahmen der Zwillingsgrenze zeigen, dass das sich selbst überlassene System zusätzlich zur Verringerung der freien Oberfläche auch noch versucht, eine Rotationssymmetrie bezüglich einer Achse senkrecht zur Korngrenzenebene herzustellen.

Abbildung 6.3 gemacht worden, wobei auf der Ordinate der prozentuale Anteil an Atomen aufgetragen ist. Auf der Höhe der gestrichelten Linien enthält ein Partikel genau doppelt so viele Atome wie das andere.

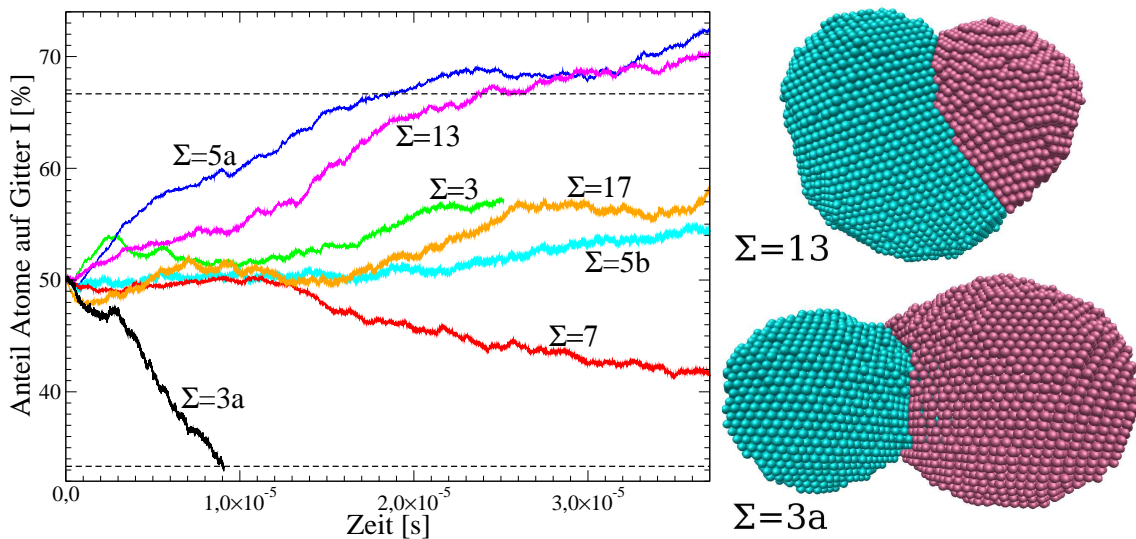


Abbildung 6.6: Die Auftragung des Anteils an Atomen, die das Gitter (I) besetzen, über der Zeit verdeutlicht die Bewegung der Korngrenze in den Simulationen aus Abbildung 6.3. Ein Kreuzen der gestrichelten Linien bedeutet, dass ein Partikel doppelt so groß ist wie das andere. Der eine “Ausreißer”, $\Sigma = 3a$, den auch die Momentaufnahme rechts unten zur Zeit $9 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ zeigt, ist schon deswegen besonders, weil er einer von ganz wenigen Vertretern der Zwillingsgrenzen ist, die von Beginn an *keine* $\{111\}$ –Grenzenebene besitzen. Die Bilder lassen neben dem charakteristischen Kontaktwinkel an der Korngrenze eine Krümmung der Grenzflächen zum kleineren Partikel hin erkennen.

Die Abbildung zeigt im Großen und Ganzen eine langsame aber stetige Bewegung der Grenzflächen in eine feste Richtung. Die einzige deutliche Ausnahme, $\Sigma = 3a$, welche aus einer bisher nicht gezeigten Simulation stammt, ist vor allem deshalb

eine Kuriosität, weil es sich hier um eine Zwillingsgrenze handelt, die von Beginn an keine klar identifizierbare Grenzebene besitzt, und bestimmt keine $\{111\}$ –Ebene. An deren Momentaufnahme (Abb. 6.6 rechts unten), welche die Partikel zum Zeitpunkt $9 \cdot 10^{-6}$ s zeigt, ist sogar zu erkennen, dass die Grenzschicht in diesem Stadium stark zum kleineren Partikel hin gekrümmt ist.

Interessanter Weise fallen die Systeme “5a” und “13”, welche sich bereits in Abb. 6.3 als unerwartet ähnlich präsentiert haben, auch hier wieder aus dem Rahmen. In diesen beiden Fällen sind bis zum Erreichen der scheinbaren Gleichgewichtsform ($t \approx 2 \cdot 10^{-5}$ s) bereits etwa 1/3 aller Atome eines Partikels auf das andere gewechselt, und danach bremst auch die Wanderung der Grenze deutlich ab. Wie das Bild von $\Sigma = 13$ bei $t = 3.7 \cdot 10^{-5}$ s zeigt, ist die Relaxation — vermutlich einfach aufgrund der vergangenen Zeit — im Vergleich zu $\Sigma = 3a$ schon viel weiter fortgeschritten.

Die beiden Momentaufnahmen in Abb. 6.6 zeigen wiederum einhellig, dass eine Korngrenze auch noch in den späteren Sinterphasen mit einem charakteristischen Kontaktwinkel ϕ verbunden ist, welcher in Kapitel 2.1.2 als Formparameter des Zwei-Kugel-Modells vorgestellt wurde. Weiterhin lässt ein Betrachten der hier gezeigten Entwicklungen der Systeme als “Film” deutlich erkennen, dass sich dieser Kontaktwinkel im späteren Verlauf kaum noch ändert, was das (bevorstehende) Erreichen des — zumindest vorläufigen — Gleichgewichtszustandes markiert.

Wenn eines dieser Systeme eine Gestalt angenommen hat, die durch den dihedralen Winkel ϕ_{eq} der speziellen Korngrenze als Gleichgewichts-Kontaktwinkel festgelegt ist, muss es einen anderen Weg wählen, seine Form weiter zu optimieren. Der hier erörterte Ausweg ist eine Verkleinerung der Grenzfläche durch Verschieben derer an den Rand des Systems. Das Verhalten von “5a” und “13”, welche besonders zu Anfang eine relativ starke Bewegung der Korngrenze aufweisen, widerspricht aber der Annahme von Lange, Kellet und anderen Autoren, dieses Phänomen setze erst dann ein, wenn die äußere Formoptimierung abgeschlossen ist. Prägnant ist auch das Verhalten von $\Sigma = 7$. Deutlicher als in allen anderen Beispielen setzt hier das Wandern der Ebene zur Zeit $t = 1.27 \cdot 10^{-5}$ s recht abrupt ein, was ziemlich genau mit dem Zeitpunkt übereinstimmt, an dem dieses System beginnt, sich einen “Vorteil” gegenüber $\Sigma = 5b$ bzw. 17 zu verschaffen (vgl. Abb. 6.3).

Und damit können wir jetzt auch das “Problem” der letztgenannten Typen genauer benennen: Die spezielle Art der Korngrenze (definiert durch Σ und der Orientierung der Grenzebene) hat a) einen kleinen dihedralen Winkel und deswegen b) eine nur wenig mobile Grenzebene. In der Folge versagen beide Möglichkeiten der Formoptimierung recht schnell, und die Systeme verharren in einem Zustand weit entfernt von der Kugelform.

Der Vergleich von $\Sigma = 3$ und “3a” macht noch einmal deutlich, wie groß der Einfluss der Orientierung der Grenzebene auf das Sinterverhalten ist. Die erste Zwillingsgrenze mit ihrer $\{111\}$ –Ebene hat eine Korngrenzenergie von $\gamma_B \approx 0$ und erreicht daher als einzige die perfekte Kugelform. Eine Verschiebung der Grenzebene ist hier überhaupt nicht nötig (und in unserem Modell auch nicht möglich, wenn keine Gitterleerstellen eingeschlossen sind). Der Typ “3a” hat dagegen anscheinend nur ein

leicht erhöhtes γ_B , welches zu einem dihedralen Winkel führt, der eine Grenzverschiebung lohnenswert werden läßt ohne gleichzeitig eine zu große Barriere dafür darzustellen. Vielleicht haben wir hier einen heißen Kandidaten für die in Kapitel 2.1.2 als möglich erachtete Korngrenze gefunden, welche aus jedem System ganz herauswandern kann.

Wie bereits angekündigt werden wir in den folgenden Abschnitten das Verschmelzen der Partikel für die sehr häufig auftretenden Fälle $\Sigma = 1$ bzw. $\Sigma = 3$ quantitativ untersuchen.

6.2 Verschmelzung bei kohärenten Gittern ($\Sigma = 1$)

Es ist völlig klar, dass die Frage nach dem Einfluss von Korngrenzen auf das Verhalten eines Systems nur dann beantwortet werden kann, wenn das Verhalten dieses Systems *ohne* Korngrenzen hinreichend bekannt ist. Und schon das ist hier nicht unbedingt der Fall, da — wie bereits an mehreren Stellen angeklungen — die meisten bisherigen Arbeiten zu diesem Thema entweder auf einem Kontinuumsmodell beruhen, also deutlich größere Partikel beschreiben, oder die Molekulardynamikmethode verwenden, welche nur kleine Systeme und sehr kurze Zeiten überdeckt. Eine Annäherung an die hier betrachteten Größenordnungen ist bisher nur durch die Beschränkung auf zwei Dimensionen gelungen [34]. Experimentelle Befunde zu der hier besprochenen Dynamik im Nanosekunden-Bereich sind derzeit auch noch nicht verfügbar. Folglich kann bereits diese erste Untersuchung der Diffusion auf einem Gitter wertvolle neue Informationen liefern. Ihr Hauptzweck besteht jedoch darin, Referenzdaten zu gewinnen, mit denen spätere Ergebnisse aus entsprechenden Systemen, welche verschiedenartige Korngrenzen beinhalten, verglichen werden können.

6.2.1 Frenkel-Regime

Die erste Phase des Verschmelzens in den vorgestellten Kontinuumstheorien, das Frenkel-Regime, ist durch das Heranwachsen eines noch sehr schmalen Sinterhalses mit $\frac{X}{D} < 0.3$ charakterisiert. Für die größten in Kapitel 5 betrachteten Partikel mit $D = 27$ bedeutet das einen Halsdurchmesser von $X < 9$ in Einheiten eines Atomdurchmessers. Da zwei näherungsweise sphärische Kugeln mit $D = 27$, die sich auf einem fcc-Gitter entlang einer $\langle 110 \rangle$ -Achse soeben berühren, bereits einen “Hals” vom Durchmesser $X_0 = 5$ aufweisen, besitzt die zugehörige Messkurve $X(t)$ im gesamten Frenkel-Regime genau drei Stufen. Da die Messwerte noch zusätzlich innerhalb weniger KMC-Schritte um ± 1 fluktuieren können (z.B. durch zwei kurz aufeinander folgende Hops an verschiedenen Seiten des Halses), ist eine aussagekräftige Auswertung dieser Messwerte nicht möglich.

Eine Verbesserung der Situation ist also nur durch eine Vergrößerung des Systems möglich, weshalb die Studie mit Primärpartikeln des Durchmessers $D = 55$ durchgeführt wurde, was eine Gesamtzahl von 233 290 Atomen bedeutet. Eine exemplarische Messkurve daraus, für welche das Frenkel-Intervall jetzt bei $X = 17$ endet, ist in Abbildung 6.7 dargestellt.

Die in Kapitel 2.1 vorgestellte Kontinuumstheorie sagt für diese erste Sinterphase im allgemeinen einen Verlauf $X \propto t^{1/n}$ voraus, und tatsächlich zeigt die doppelt-logarithmische Auftragung der Messwerte annähernd lineare Bereiche. Im Frenkel-Regime stimmt die Steigung sogar recht genau mit dem für die Oberflächendiffusion errechneten Wert $n = 7$ (Tabelle auf Seite 10) überein. Nach dem definitionsmäßigen Ende dieses Regimes bei $X = 17$ wechselt der Exponent dann schnell auf einen Wert knapp unter $1/2$. Dieser Bereich sollte den langsamen Übergang in das Hiram-Nir-Regime einleiten, welches ein asymptotisches exponentielles Annähern an den Gleichgewichtswert (hier Durchmesser $X = 2^{1/3}D \approx 69$ der Kugel) beschreibt.

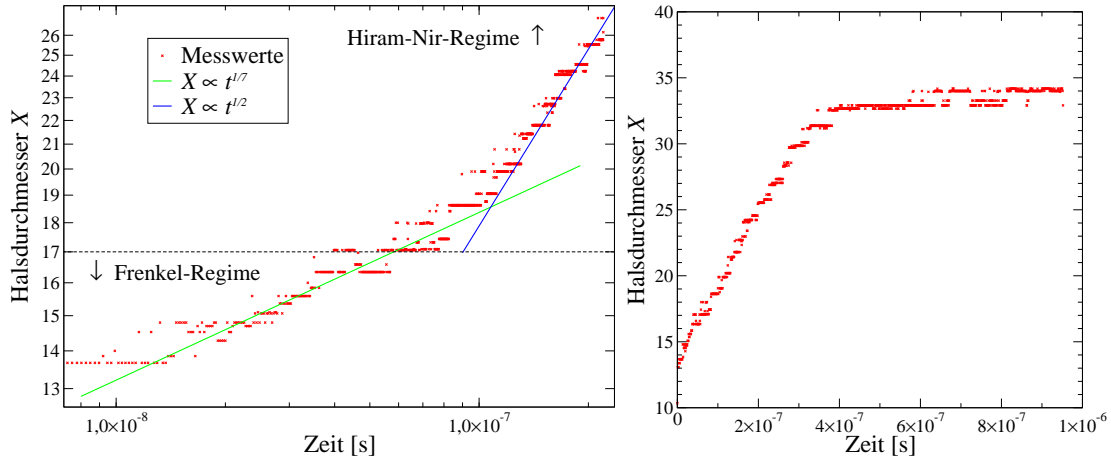


Abbildung 6.7: zeitlicher Verlauf des Halsdurchmessers zu Beginn des Verschmelzens zweier Partikel mit Durchmesser $D = 55$; die doppelt-logarithmische Auftragung der ersten Phase (links) zeigt tatsächlich annähernd lineare Bereiche, wobei die beiden Geraden keine exakten Fits der Messpunkte, sondern die am besten passenden Geraden mit Steigung $1/n$, $n \in \mathbb{N}$ sind. Im Bereich des Frenkel-Regimes stimmt der geschätzte Exponent mit $n = 7$ genau mit dem theoretischen Wert für reine Oberflächendiffusion überein. Der weitere Verlauf (rechts) der 10-stündigen Simulation läßt erahnen, dass der erwartete Gleichgewichtswert von $X \approx 69$ noch sehr lange (Rechen)zeit entfernt ist.

6.2.2 Übergangs-Regime

Während die Primärpartikel mit dem Durchmesser $D = 55$ gerade groß genug sind, um eine einigermaßen brauchbare Schätzung für den Wachstumsexponenten im Frenkel-Regime zu erlangen, sind sie hingegen viel zu groß, um in akzeptabler Simulationszeit in den Gültigkeitsbereich des exponentiellen Hiram-Nir-Regimes vorzudringen. Dieses wird an dem weiteren Verlauf der Beispielsimulation deutlich (Abb. 6.7 rechts), wenn man bedenkt, dass diese Simulation ca. 10 Stunden gedauert hat und der erwartete Gleichgewichtswert $X \approx 69$ beträgt. Die recht scharfe Krümmung bei $t \approx 3.7 \cdot 10^{-7}$ s hat noch nichts mit dem erwarteten Exponentialgesetz zu tun, wie sich gleich zeigen wird.

Wir gehen daher wieder zu kleineren Partikeln mit Durchmessern im Bereich von $26 < D < 40$ über, welche nach jeweils 1.4 Milliarden KMC-Schritten alle vollständig zur Kugelform relaxiert sind. Für sechs verschiedene Partikelgrößen wurden zunächst jeweils sechs Simulationen durchgeführt. Wegen der mit der Zeit immer langsameren Änderung des stark diskretisierten Halsdurchmessers benutzen wir erneut den Gyrationradius des Systems zur Charakterisierung dessen linearer Ausdehnung. Die Auftragung der entsprechenden Messgrößen $R_g^2(t)$ in Abb. 6.8 zeigt zwei deutlich trennbare Bereiche, von denen der erste einen linearen und der zweite einen exponentiellen Charakter hat. Es stellte sich schnell heraus, dass der Übergang

zwischen den beiden Bereichen mit dem Moment “ t_{Hals} ” zusammenfällt, in welchem die Systeme die Einschnürung am ehemaligen Sinterhals verlieren. Am linken Rand der Abbildung ist auch diejenige Kurve eingezeichnet, die durch das jeweilige Ende des Frenkel-Regimes verläuft, welches durch die Bedingung $X(t_0) = 0.3 D$ definiert worden ist.

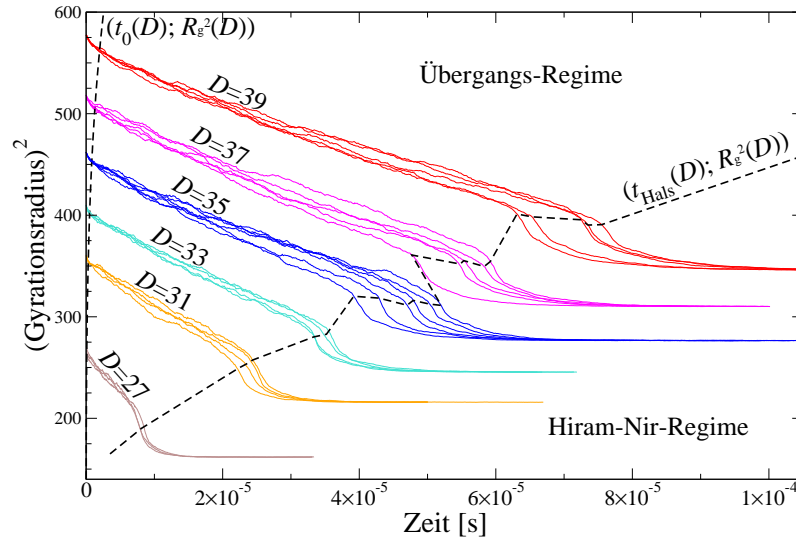


Abbildung 6.8: zeitlicher Verlauf der Gyrationenradien $R_g^2(t)$ bei Partikeln im Größenbereich $26 < D < 40$ mit jeweils 6 Simulationen; das Hiram-Nir-Regime beginnt zu den Zeitpunkten $t_{\text{Hals}}(D)$, wo der Hals zwischen den ursprünglichen Partikeln verschwindet ($\tilde{r}(t_{\text{Hals}}) = 1$) und ab welchem der Gyrationenradius den von der Kontinuumsstheorie vorhergesagten exponentiellen Abfall zeigt. Die steil verlaufende Kurve am linken Rand markiert das Ende des Frenkel-Regimes.

Um den markanten Zeitpunkt t_{Hals} genauer bestimmen zu können, wurde auch der zeitliche Verlauf folgender Größe aufgenommen:

$$\tilde{r}(t) = \left(\min_{x_1 < x < x_2} h(x, t) \right) / \max \{h(x_1, t); h(x_2, t)\} . \quad (6.1)$$

Es handelt sich dabei um das Verhältnis aus kleinster (Halsmitte) und größter radialer Ausdehnung des Systems entlang der Hauptsymmetrieachse (x -Koordinate) zwischen den beiden größten lokalen Maxima $h(x_1, t)$ und $h(x_2, t)$.

Durch die Bedingung

$$\tilde{r}(t_{\text{Hals}}) = 1 \quad (6.2)$$

definieren wir den gesuchten Zeitpunkt, an welchem der Hals zwischen den Partikeln verschwindet, bzw. ab welchem die Krümmung der Oberfläche überall das gleiche Vorzeichen hat. In Abbildung 6.9 (links) ist der Verlauf der Messgröße (6.1) mit den daraus bestimmten Zeiten t_{Hals} für einige der Simulationen aus Abb. 6.8 dargestellt. Der diagonale gestrichelte Linienzug in Abb. 6.8 verbindet die Punkte $(t_{\text{Hals}}; R_g^2(t_{\text{Hals}}))$ auf den jeweiligen Kurven und trennt somit den linearen Bereich von dem Hiram-Nir-Regime.

Vor allem wird an Abbildung 6.8 deutlich, dass sich die stärksten Formänderungen der Systeme mit $D > 30$ im bisher in der Literatur nicht benannten Zeitintervall $t_0 < t < t_{\text{Hals}}$ zwischen dem Frenkel- und dem Hiram-Nir-Bereich ereignen. Ich nenne diesen Bereich daher das ‘‘Übergangs-Regime‘‘. Das dort scheinbar universell gültige Verhalten $R_g(t) - R_g(t_0) \propto t^{-1/2}$ verträgt sich auch mit der Beobachtung des Übergangs zum Exponenten $1/2$ beim Halsdurchmesser des sehr großen Systems kurz nach Ende des Frenkel-Regimes (vgl. Abb. 6.7).

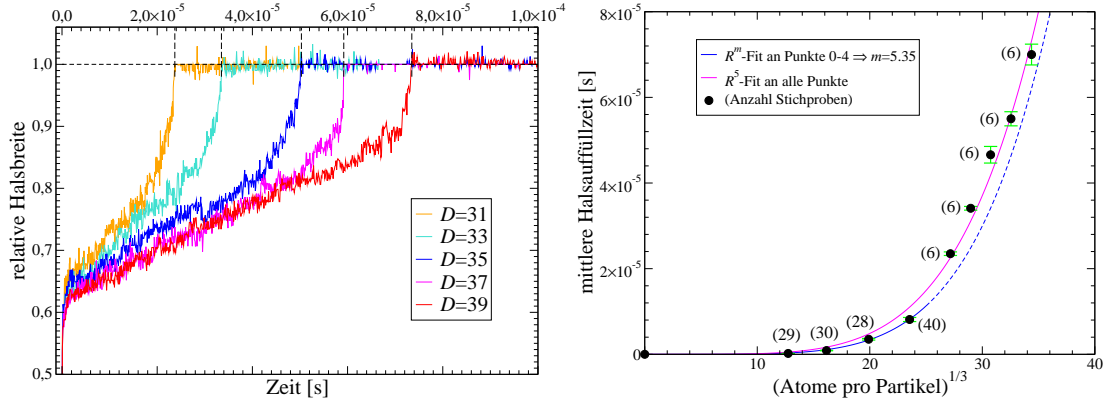


Abbildung 6.9: links: zeitlicher Verlauf der relativen Halsbreite, welche den Wert 1 annimmt, sobald die Einschnürung am ehemaligen Sinterhals zwischen den Partikeln verschwindet und damit gleichzeitig den Beginn des exponentiellen Hiram-Nir-Regimes markiert. Die Abhängigkeit des so definierten Zeitpunktes t_{Hals} von der Größe der Ausgangspartikel ist rechts aufgetragen.

Wir fragen uns nun nach dem funktionalen Zusammenhang zwischen t_{Hals} und der Primärpartikelgröße D . Weil, wie die Abb. 6.8 zeigt, gerade die Zeit bis zum Schließen des Halses starken Schwankungen unterworfen ist, und da wir uns insbesondere für das Verhalten von Nanopartikeln interessieren, sind vier weitere und umfangreichere Simulationsreihen mit Partikelgrößen $14 < D < 28$ durchgeführt worden. Die daraus gemittelten Zeiten $\bar{t}_{\text{Hals}}(D)$ sind zusammen mit den Werten der ersten Untersuchung im rechten Teil der Abbildung 6.9 dargestellt. Wie auch schon früher ist wegen der Facettierung der Partikel auf der Abszisse die Größe $\tilde{D} = N_{\text{Atome}}^{1/3}$ aufgetragen, wobei N_{Atome} die Anzahl der Atome pro Primärpartikel ist.

Die eingeklammerte Zahl neben den Datenpunkten gibt den jeweiligen Umfang der Stichprobe an. Wegen des besonderen Interesses und der offensichtlich besseren Statistik sind zunächst nur die ersten vier Messpunkte zusammen mit dem Ursprung durch ein Potenz-Gesetz angenähert worden, was einen Exponenten von 5.35 ergibt. Wie die Verlängerung der entsprechenden Parabel zu den größeren Partikeln hin zeigt, ist dieser Wert dort etwas zu hoch. Deswegen nehmen wir für das gesamte Größenintervall einen Exponenten von 5 an und erhalten als neuen Fit die Funktion

$$t_{\text{Hals}}(\tilde{D}) = 1.525 \cdot 10^{-12} \text{ s} \cdot \tilde{D}^5. \quad (6.3)$$

6.2.3 Hiram-Nir-Regime

Wir wollen natürlich auch dieses letzte Regime der Verschmelzungsphase unserer Partikel quantitativ untersuchen, zumal das Verhalten auf den ersten Blick gut mit den Vorhersagen der Kontinuumsstheorie übereinzustimmen scheint. Dazu gehen wir von dem Gesetz (2.10) aus und nehmen an, dass es in der gleichen Form auch für den Gyrationradius gilt, d.h.

$$R_g^2(t) = R_{g,\text{final}}^2 + k \cdot e^{-(t-t_{\text{Hals}})/\tau}, \quad (6.4)$$

mit $k = R_g^2(t_{\text{Hals}}) - R_{g,\text{final}}^2 > 0$ und $t \geq t_{\text{Hals}}$.

Für alle durchgeführten Simulationen wurde zunächst der endgültige Gyrationradius bestimmt, und daraus wurden Mittelwerte $\overline{R}_{g,\text{final}}^2(D)$ für jede der neun untersuchten Partikelgrößen gebildet. Der Kurvenverlauf von $\overline{R}_{g,\text{final}}^2(D)$ erweist sich mit hoher Genauigkeit als linear, was erneut etwas überraschend ist, da die Gleichgewichtsform bei größeren Partikeln offensichtlich *keine* Kugel, sondern der Wulff-Körper ist.

Die halblogarithmische Auftragung von $R_g^2(t) - \overline{R}_{g,\text{final}}^2$ einzelner Individuen aus Abb. 6.8 ist exemplarisch in Abb. 6.10 (links) gezeigt.

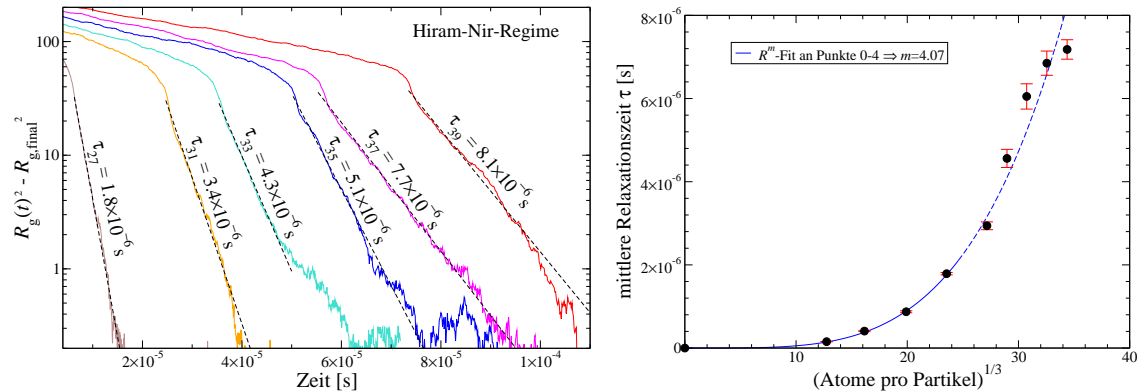


Abbildung 6.10: links: halblogarithmische Auftragung der "Entfernung" $R_g^2(t) - \overline{R}_{g,\text{final}}^2$ vom Gleichgewicht über der Zeit für einzelne Simulationen aus Abb. 6.8; aus der Steigung der klar linearen Bereiche sind jeweils Relaxationszeiten τ ermittelt worden. Die Änderung der mittleren charakteristischen Zeit τ aller Simulationen mit der Größe der Ausgangspartikel ist rechts aufgetragen.

Alle Kurven — mit Ausnahme der roten zum Primärpartikelradius $D = 39$ — weisen tatsächlich ausgedehnte lineare Bereiche auf, welche durch die gestrichelten Geraden markiert sind. Als Beginn dieser Geraden wurde der individuelle Zeitpunkt t_{Hals} der Simulationen gewählt, sodass hier ersichtlich wird, dass das exponentielle Verhalten (außer bei $D = 27$) kurz *nach* t_{Hals} einsetzt. Gegen Ende der dargestellten Simulationen zeigen sich Fluktuationen im Gyrationradius, welche in der halblogarithmischen Auftragung stark vergrößert erscheinen. Somit umfasst der hier relativ

kurz wirkende lineare Kurvenbereich zum Durchmesser $D = 33$ noch 82% des Intervalls $[R_{g,\text{final}}^2, R_g^2(t_{\text{Hals}})]$.

Die Abbildung 6.10 links läßt zwar einen Anstieg von τ , d.h. eine Abnahme der Steigung $|1/\tau|$ der Geraden mit wachsendem D erkennen, jedoch sind wir für eine zuverlässige Quantifizierung auch hier wieder auf eine Statistik über viele Simulationen angewiesen. Das entsprechende Ergebnis der aus dem gleichen Datenumfang des vorausgegangenen Abschnittes gemittelten Relaxationszeiten $\bar{\tau}(D)$ ist im rechten Teil der Abbildung dargestellt. Auch hier wurden nur die ersten vier Werte und der Nullpunkt zum Fit durch eine Potenzfunktion herangezogen, welche sich zu

$$\tau(\tilde{D}) = 4.6 \cdot 10^{-12} \text{ s} \cdot \tilde{D}^{4.07} \quad (6.5)$$

ergibt, wobei wie bisher $\tilde{D} = N_{\text{Atome}}^{1/3}$ ist. Der hierdurch ermittelte Exponent weicht um 1.75% von dem durch die Kontinuumstheorie für die Oberflächendiffusion vorhergesagten Wert $m = 4$ (siehe Tabelle 2.1 auf Seite 10) ab. Überraschend ist dabei vor allem die besonders gute Übereinstimmung bei den kleinsten untersuchten Partikeln. Die ermittelten Daten deuten dagegen zu den großen Partikeln hin eher eine allmähliche Sättigung der Relaxationszeit an, wobei die statistischen Unsicherheiten keine präzisen Aussagen darüber zulassen. Eine mögliche Erklärung für die zunehmende Abweichung von der klassischen Theorie wird jedoch bei erneuter Beachtung der Abbildung 6.8 deutlich: Die im Hiram-Nir-Regime noch zu bewältigende Relaxation, ausgedrückt in der Konstanten k in (6.4), könnte im Limes großer Partikel durchaus in eine Sättigung übergehen oder sogar verschwinden, was $\tau \xrightarrow{D \rightarrow \infty} 0$ bedeuten würde.

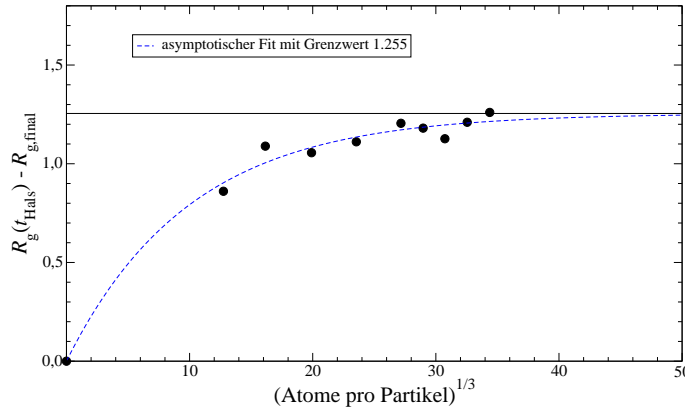


Abbildung 6.11: Abhängigkeit der im Hiram-Nir-Regime im Mittel noch zu bewältigenden Relaxation, ausgedrückt durch $R_g(t_{\text{neck}}) - R_{g,\text{final}}$, von der Partikelgröße; der Fit zeigt, dass sich die größten untersuchten Systeme ggf. bereits in einer Sättigung befinden könnten.

Der hier nicht gezeigte “Kurvenverlauf” der neun Punkte $\bar{k}(\tilde{D})$ ist näherungsweise eine Gerade zwischen $\bar{k}(15) = 12.6$ und $\bar{k}(39) = 48.5$. Anders verhält es sich jedoch, wenn $R_g(t_{\text{Hals}}) - R_{g,\text{final}}$ über \tilde{D} aufgetragen wird (Abb. 6.11). Hier steigt

der Wert zwar auch erkennbar weiter an, doch der Kurvenverlauf ist tendenziell negativ gekrümmt, so dass zumindest eine Sättigung kurz bevorzustehen scheint. Die blaue Kurve zeigt dazu einen Fit der neun Mittelwerte und des Nullpunktes mittels einer exponentiellen asymptotischen Funktion. Nach dieser Auftragung kann sogar ein komplettes Verschwinden des Hiram-Nir-Regimes für sehr große Partikel möglich sein.

Falls die Größe $k(\tilde{D})$ in (6.4) tatsächlich eine obere Schranke hat, dann würde das bedeuten, dass im Limes großer Partikel das Verschmelzen ohne Beteiligung einer Korngrenze durch das Verhalten im “Übergangs-Regime“ dominiert wird. Zusammen mit dem Ergebnis der R^5 -Abhängigkeit der dort charakteristischen Zeit t_{Hals} stellt dieses eine deutliche Abweichung von der klassischen Theorie dar. Insbesondere kann diese Erkenntnis eine alternative Erklärung für die experimentelle Beobachtung unerwartet kurzer Relaxationszeiten [33] bei sehr kleinen Nanopartikeln liefern.

6.3 Verschmelzung mit Zwillingsgrenze ($\Sigma = 3$)

Für den folgenden Abschnitt wurden die Simulationen aus Kapitel 5.2, die eine $\Sigma = 3$ -Orientierung hervorgebracht hatten, wiederaufgenommen, um die Sinter Eigenschaften der Partikel in dieser am häufigsten eingenommenen Gitterkonfiguration zu untersuchen. Um einen mit der Analyse der korngrößenfreien Systeme vergleichbaren Partikelgrößenbereich zu erhalten, mussten darüberhinaus für $D \geq 29$ neue Anfangskonfigurationen erzeugt werden. Zusätzlich versprechen wir uns von den größeren Systemen wieder detailliertere Informationen z.B. über die Beschaffenheit der Grenzfläche und generell eine stärkere Auswirkung des zugrundeliegenden Koinzidenzgitters. Um die Ausbildung der hier ins Auge gefassten $\Sigma = 3$ Zwillingsgrenze — so wie bisher immer geschehen — von Anfang an dem System selbst zu überlassen, wurden die Ausgangskonfigurationen wie folgt präpariert: In völliger Analogie zum Vorgehen bei der Untersuchung der Orientierungsphase (siehe Kapitel 4.1) wurden zwei identische Partikel erzeugt und getrennt voneinander thermalisiert. Diese wurden daraufhin jedoch in eine $\Sigma = 3$ -Orientierung gedreht, bevor sie wie gehabt auf einen Abstand einander angenähert wurden, bei welchem Kräfte zwischen ihnen einsetzten. Aus diesem Zustand heraus wurden vollwertige KMC-RBD-Hybridsimulationen durchgeführt, bis sich die Orientierung der Partikel gemäß der bisherigen Kriterien als endgültig fixiert darstellte. Diejenigen Systeme, bei welchen die $\Sigma = 3$ -Orientierung bis zu diesem Zeitpunkt erhalten geblieben war (ca. 80%), dienten dann als Ausgangskonfigurationen für die weiteren Untersuchungen. Diese bestanden aus einer Vielzahl von KMC-Simulationen, bei denen die Gitter in den aus den Hybridsimulationen hervorgegangenen Orientierungen dauerhaft fixiert waren.

6.3.1 Charakteristische Regimes und Zeiten

Wir verzichten im kommenden auf eine dezidierte Analyse des hypothetischen Frenkel-Regimes, welches bei den hier realisierten Systemgrößen sehr kurz und “stufig” wäre und charakterisieren den Zustand der Cluster erneut hauptsächlich anhand des Gyrationradius. Für die vier größten simulierten Systeme sind in Abbildung 6.12 die entsprechenden Kurvenverläufe $R_g^2(t)$ dargestellt (durchgezogene Linien). Der Vergleich mit jeweils einem Exemplar eines entsprechend großen Partikelpaares *ohne* Korngrenze (gestrichelte Kurven) bestätigt ausnahmslos die Beobachtung aus Kapitel 6.1.2, dass bei Existenz einer Zwillingsgrenze das Verschmelzen erheblich beschleunigt ist.

Analog zum Vorgehen beim kohärenten Gitter sind in der Abbildung 6.13 (links) die gemittelten Zeiten $\bar{t}_{Hals}(\tilde{D})$ bis zum vollständigen Auffüllen des Halses für alle Simulationsreihen in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße aufgetragen. Ein Fit dieser 9 Datenpunkte (einschließlich des Ursprungs) mit einem freien Exponenten ergibt diesen zu $m = 3.91$. Da dieser Wert erneut eine gute Übereinstimmung mit dem klassischen Exponenten bedeutet, ist die entsprechende Näherungskurve

$$t_{Hals}(\tilde{D}) = 1.34 \cdot 10^{-11} \text{ s} \cdot \tilde{D}^4 \quad (6.6)$$

in die Abbildung integriert worden.

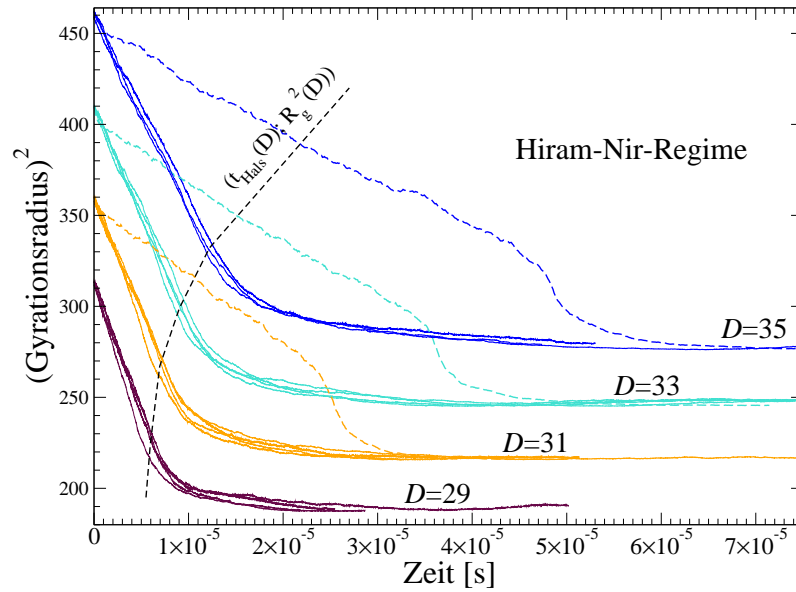


Abbildung 6.12: zeitlicher Verlauf der Gyrationradius $R_g^2(t)$ bei Partikeln im Größenbereich $28 < D < 36$ (jeweils 4 bzw. 3 Simulationen) mit Zwillingsgrenze ($\Sigma = 3$, durchgezogene Linien); die gestrichelten Kurven sind Beispiele für das Verhalten entsprechend großer Partikelpaare *ohne* Korngrenze; die schwarze gestrichelte Linie trennt erneut das Übergangs- vom Hiram-Nir-Regime.

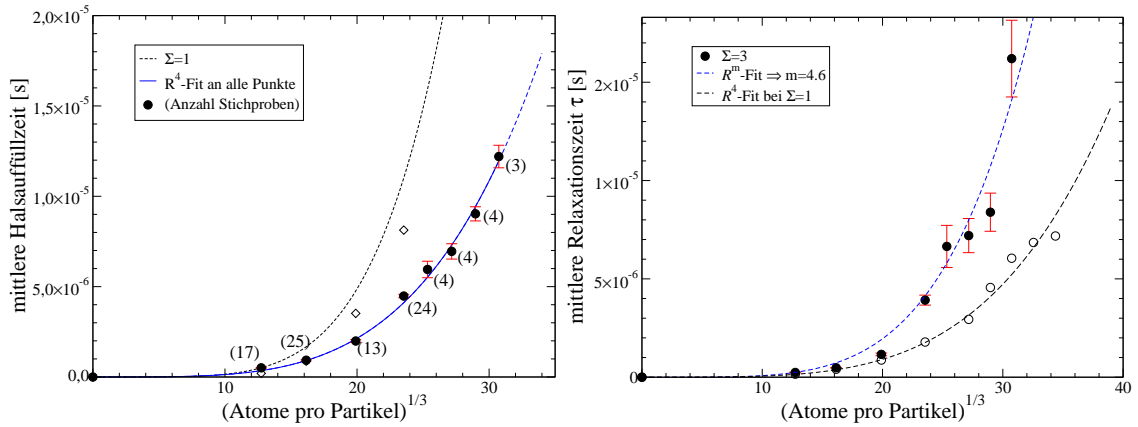


Abbildung 6.13: mittlere Zeit bis zum Auffüllen des Halses, d.h. Dauer des Übergangs-Regimes (links) und gemittelte Relaxationszeit im Hiram-Nir-Regime (rechts) in Abhängigkeit der Primärpartikelgröße; zum Vergleich ist jeweils auch die entsprechende Kurve für den Fall *ohne* Korngrenze (gestrichelt) eingezeichnet.

Schließlich ist noch das exponentielle Regime ($t > t_{\text{Hals}}$) — wieder in der gleichen Art und Weise des Kapitels 6.2.3 — ausgewertet worden. Die dabei ermittelten Relaxationszeiten $\tau(\tilde{D})$ sind (zusammen mit den Daten für $\Sigma = 1$) in Abbildung 6.13 (rechts) aufgetragen. Dabei ergibt sich nun ein geteiltes Bild: Während die Datenpunkte zu den kleinsten drei Systemgrößen eine gute Übereinstimmung zum Verhalten bei $\Sigma = 1$, und damit zum R^4 -Gesetz, zeigen, weichen die größeren davon zunehmend ab. Es ist allerdings zu beachten, dass dort die geringe Anzahl von jeweils 4 Simulationen mit starker Streuung offensichtlich eine große Messungenauigkeit ergibt. Dennoch geht aus den Auftragungen 6.13 klar hervor, dass eine Zwillings-Korngrenze das Schließen des Halses zwischen den Partikeln beschleunigt, die Relaxation zur Kugel mit steigender Partikelgröße dagegen verlangsamt.

6.3.2 Eigenschaften der Grenzebenen

Die in Abb. 6.12 gezeigten Simulationen mit Zwillingsgrenze besaßen im Prinzip am Ende alle die von der CSL-Theorie vorhergesagte dichtest gepackte $\{111\}$ -Ebene als Grenze. Sämtliche $\{111\}$ -Ebenen des $\Sigma = 3$ -Koinzidenzgitters (tatsächlich deklarieren ich Ebenen hier anhand des fcc-Gitters I (rot)) bilden jedoch einen Winkel von 60° mit der anfänglichen Verbindungsachse zwischen den Partikelschwerpunkten. Folglich besteht zwischen den dichtest gepackten Ebenen und der kleinen anfänglichen Berührungsfläche der Partikel eine Neigung von 30° . Diese “Fehlstellung” bedeutet eine Symmetriebrechung, und das führt zu einem interessanten Verhalten während des Verschmelzens der Partikel. Um dieses näher zu beleuchten, zeigt die Abbildung 6.14 drei Schnappschüsse der Simulation mit Primärpartikeln des Durchmessers $D = 35$, und dabei jeweils einen mittigen Schnitt durch das System entlang der Hauptsymmetrieachse.

Eine Neuerung in den Abbildungen besteht in der Farbkodierung der Atome, welche ihre ursprüngliche Farbe hier jetzt für die gesamte Simulation beibehalten. Alle roten Atome stammen also von dem linken Ausgangspartikel. Wenn sich ein Atom aber momentan nicht auf dem Ausgangsgitter befindet, ist seine Farbe blasser dargestellt. Auf diese Weise zeigen die Schnappschüsse sowohl den momentanen Verlauf der Korngrenze als auch die vorherrschenden Diffusionswege. Die weiße gestrichelte Linie verläuft parallel zur ursprünglichen Verbindungsachse der Partikelmittelpunkte, und der gelbe Linienzug markiert den genauen Verlauf der momentanen Korngrenze.

Im Ausgangszustand (a) verläuft die kleine Berührungsfläche zwischen den Partikeln noch annähernd senkrecht zur Hauptsymmetrieachse. $2.7 \mu\text{s}$ später (b) ist schon ein breiter Sinterhals vorhanden, und die Korngrenze darin besteht aus einigen parallel versetzten $\{111\}$ -Facetten, wodurch die resultierende “Grenzebene” nun einen Winkel von etwas mehr als 60° mit der Mittelpunktsachse bildet. Da sich die am stärksten gekrümmten Bereiche des Halses weiterhin am Schnittpunkt der Grenzfläche mit der äußeren Oberfläche befinden, sind diese Schnittpunkte jetzt entlang der Hauptachse gegeneinander verschoben. Nach dem Gibbs-Kelvin-Gesetz muss sich daher auch ein asymmetrischer Massentransport einstellen, welcher im Endeffekt dafür sorgt, dass die Rotationssymmetrie bezüglich der Korngrenzennormalen wiederhergestellt wird.

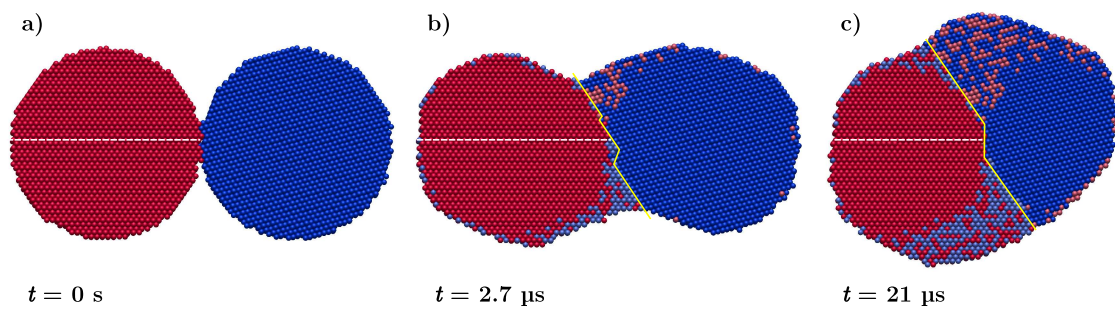


Abbildung 6.14: Schnappschüsse der Simulation mit Primärpartikeldurchmesser $D = 35$, wobei jeweils ein mittlerer Schnitt durch das System gezeigt ist; anders als bisher behalten die Atome hier für immer ihre ursprüngliche Farbe, welche aber blasser dargestellt ist, falls sie sich auf dem jeweils anderen Gitter befinden. (a) Die anfängliche Berührungsfläche zwischen den Partikeln liegt senkrecht zur Verbindungsachse (weiß) der Partikelmittelpunkte. (b) Im Sinterhals hat sich eine Grenzschicht ausgebildet (gelb), die im Wesentlichen aus drei $\{111\}$ -Facetten besteht. (c) Trotz Vergrößerung der Grenzfläche ist die Anzahl an Facetten zurückgegangen. Zusätzlich zur Reduzierung der Oberfläche hat eine asymmetrische Diffusion dazu geführt, dass die Rotationssymmetrieachse wieder senkrecht zur Grenzebene steht.

(c). Die Farbkodierung der Atome in den Abbildungen verrät uns jetzt aber, dass das System eine alternative Variante zu den langen Diffusionswegen “einmal um die halben Kugeln herum” gefunden hat: Etwa die Hälfte aller Atome, die die neuen Bereiche der Partikel bilden, stammen von jeweils anderen Partikel und sind durch einen Gitterwechsel auf das eigene Gitter übergegangen. Ganz offensichtlich konnten dadurch der mittlere Massentransportweg und damit die Relaxationszeit verringert werden.

6.4 Fazit

Auch für diesen zweiten Ergebnisteil fasse ich meine wesentliche Ergebnisse noch einmal kurz zusammen:

- Während die meisten Korngrenzen das Halswachstum behindern, gibt es andere, allen voran die Zwillingsgrenze, welche die Zeit t_{Hals} bis zum vollständigen Auffüllen des Halses deutlich herabsetzen.
- In dieser Phase mit $t < t_{\text{Hals}}$ verringert sich in den Fällen $\Sigma = 1$ und $\Sigma = 3$ der Gyrationradius der Partikelpaare $\propto t^{-1/2}$.
- Für $t > t_{\text{Hals}}$ bestätigt sich die bekannte exponentielle Abnahme der Systemausdehnung mit einer Relaxationszeit τ .
- Während die charakteristischen Zeiten t_{Hals} und (für kleine Partikel) τ im Fall $\Sigma = 3$ das im Kontinuumsmodell abgeleitete R^4 -Gesetz bestätigen, wächst t_{Hals} bei Systemen *ohne* Korngrenze mit einem Exponenten von ≥ 5 an.
- Die wesentlichen Sintereigenschaften unter Beteiligung einer Korngrenze mit $\Sigma > 3$ sind offensichtlich von der Struktur der Grenzebene dominiert und nicht von dem Koinzidenzparameter Σ .
- Einige Systeme mit Korngrenzen verharren bis zum Ende der beobachteten Zeit, wie von der klassischen Theorie vorhergesagt, in einem von der Kugelform deutlich abweichenden Zustand.
- Die Aussage der CSL-Theorie, die favorisierteste Grenzebene zwischen zwei Körnern sei die dichtest gepackte Ebene des gebildeten Koinzidenzgitters, konnte in vielen Simulationen bestätigt werden, wobei auch einige Ausnahmen auftraten.
- In mindestens einem Fall ($\Sigma = 5$) führt die Ausbildung einer *nicht* dichtest gepackten Grenzebene zu einem beschleunigten Verschmelzen, was durch eine höhere Mobilität der Atome in der Grenzschicht zu erklären ist.
- Die Simulationen zeigen in vielen Fällen die von der Theorie vorhergesagte Mobilität der Grenzschicht, wodurch diese verkleinert und die Gesamtenergie herabgesetzt wird. Im Gegensatz zu der bisherigen Annahme beginnt dieser Vorgang schon lange vor dem Erreichen des dihedralen Kontaktwinkels.
- Zusätzlich zur Verringerung der freien Oberfläche sind alle betrachteten Systeme mit Korngrenzen ebenso bestrebt, eine Rotationssymmetrie bezüglich der Normalen auf die Grenzebene herzustellen.
- Das Verhalten der untersuchten Systeme deutet an einigen Stellen darauf hin, dass sowohl die nicht berücksichtigten elastischen Verzerrungen als auch die fehlenden hcp-Bindungsplätze einen merklichen Einfluss auf die Sintereigenschaften haben könnten.

Danksagung

An erster Stelle danke ich Herrn Prof. Dr. Dietrich E. Wolf für die engagierte Betreuung dieser Arbeit und für seine unzähligen Anregungen, welche zu einer stetigen Weiterentwicklung verholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Dr. Ruslan Zinetullin, der in zahlreichen fachlichen Diskussionen und mit seinem Wissen im Umgang mit Computern erheblich zum Gelingen der Arbeit beigetragen und auch für ein heiteres Arbeitsklima in unserem gemeinsamen Büro gesorgt hat.

Dr. Gabi Schierning danke ich für zahlreiche inhaltliche Ratschläge aus praktischer Erfahrung, sowie für ihre außergewöhnliche Unterstützung und Geduld. Dr. Lothar Brendel danke ich für viele fachkundige Anmerkungen und für seine allzeit verfügbare technische Unterstützung. Andreas Latz danke ich für seine große Mühe beim Korrekturlesen der Arbeit und für die hilfreichen thematischen Anregungen, die daraus resultierten.

Ein ganz spezieller Dank richtet sich an meine Freundin Božena, die immer großes Verständnis für meine Situation gezeigt und mich während der ganzen Zeit moralisch und tatkräftig unterstützt hat. Einen großen Motivationsschub zur Vervollständigung dieser Arbeit verdanke ich meinem Sohn Leonard, der vor drei Wochen zur Welt gekommen ist.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern, die nicht nur diese Arbeit zur Korrektur durchgelesen, sondern die das vorangegangene Studium überhaupt erst ermöglicht und mich in jeder Hinsicht unterstützt haben.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Beispiele für die Anwendung des Laplace-Gesetzes	9
2.2	Zwei-Kugel-Modell des Sinterns	11
2.3	Korngrenze zwischen verschieden großen Partikeln	15
3.1	Geometrie des fcc-Gitters	30
3.2	Schematische Darstellung der Typen von internen Hops	32
3.3	Energiefunktion des Lennard-Jones-Potentials	34
3.4	Hop zwischen zwei aneinandergrenzenden {111}-Facetten	36
3.5	Hop zwischen {111}- und {110}-Facette	37
3.6	Parabelansatz für die Energielandschaft bei externen Hops	42
3.7	Histogramme der Aktivierungsenergien	45
3.8	Optimierung des Parameters E_0^{ext} der externen Aktivierungsenergien .	47
3.9	Einbettung der Partikel im Laborsystem	56
3.10	Koordinatentransformation zwischen Körper- u. Laborsystem	58
3.11	Kräfte und Drehmomente zwischen den Partikeln	59
3.12	Algorithmus zur Auswahl eines MC-Prozesses	72
4.1	Thermalisierung der Ausgangspartikel	87
5.1	Zeitlicher Verlauf der Partikel-Verdrehung an einem Beispiel	92
5.2	Histogramme der Orientierungszeiten	96
5.3	Mittlere Orientierungszeiten für verschiedene Partikelradien	97
5.4	Beispiel der Konstruktion eines $\Sigma=5$ CSL-Gitters	100
5.5	Beispiele für die Anwendung der CSL-Akzeptanzkriterien	104
5.6	Wahrscheinlichkeitsverteilungen der CSL-Orientierungen für die kleinsten und die größten Partikel	107
5.7	Wahrscheinlichkeitsverteilungen der CSL-Orientierungen bei $R = 11$ und experimentelle Daten	107
5.8	Wahrscheinlichkeitsverteilungen der CSL-Typen bei rein zufälligen Orientierungen und mittlere Orientierungszeiten der häufigsten CSL-Klassen	108
5.9	Gegenprobe der lokalen Gitterkoinzidenz für $R=7$ und $R=13$	112
6.1	Vergleich des Sinterverhaltens mit bzw. ohne Gitterdynamik	119
6.2	Zeitliche Entwicklung des Abstandes der Gitterursprünge	120

6.3	Sinterverhalten einiger niedrigindizierter CSL-Systeme bis zu deren scheinbarem Gleichgewicht	121
6.4	Momentaufnahmen zur Geschwindigkeit des Verschmelzens	122
6.5	Momentaufnahmen zur Ausrichtung der Symmetrieachse	126
6.6	Darstellung der Grenzflächenmobilität in den Beispielsimulationen . .	126
6.7	Zeitlicher Verlauf des Halsdurchmessers in der ersten Sinterphase . . .	130
6.8	Einteilung des Verschmelzens in drei Regime	131
6.9	Bestimmung des Übergangszeitpunktes zum Hiram-Nir-Regime	132
6.10	Bestimmung der Relaxationszeit im Hiram-Nir-Regime ($\Sigma = 1$)	133
6.11	Relaxationsbereich im HN-Regime an Abhängigkeit von R	134
6.12	Verschmelzen großer Partikel mit Zwillingsgrenze	137
6.13	Größenabhängigkeit der charakteristischen Zeiten ($\Sigma = 3$)	137
6.14	Stadien der Ausbildung der $\Sigma = 3$ -Grenzzebene	139

Tabellenverzeichnis

2.1	Charakteristische Konstanten des allgemeinen Sintergesetzes	10
3.1	Stabilitätsgruppen bei internen Hops	33
3.2	Zustandsvariablen bei Integration bzw. Koordinatentransformation . .	66
3.3	Einheitensystem der Hybrid-Simulation	78
3.4	Simulationsparameter	81
5.1	Parameter der Simulationsreihen zur Orientierungszeit	94
5.2	Dichtest gepackte Ebenen und tolerierte Winkelabweichungen der ersten 9 CSL-Gitter	101
5.3	Erfolgsquoten der Datenauswertung zur Art der Orientierungen	106
5.4	Die physikalisch bedeutsame erzeugende Rotation und die entsprechende Determinante für die ersten 6 CSL-Gitter: hier wird der qualitative Unterschied von $\Sigma = 3$ und $\Sigma = 11$ zu den anderen CSL-Typen deutlich.	115

Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia, <http://de.wikipedia.org/wiki/Sintern>.
- [2] G. Joshi, H. Lee, Y. Lan, X. Wang, G. Zhu, D. Wang, R. W. Gould, D. C. Cuff, M. Y. Tang, M. S. Dresselhaus, G. Chen und Z. Ren, *Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured p-type Silicon Germanium Bulk Alloys*, Nano Letters **8**, 4670–4674 (2008).
- [3] P. F. P. Poudeu, A. Guéguen, C. Wu, T. Hogan und M. G. Kanatzidis, *High Figure of Merit in Nanostructured n-Type KPbmSb_{1-x}Te_{1+x} Thermoelectric Materials*, Chemistry of Materials **22**, 1046–1053 (2010).
- [4] I. W. Chen und X. H. Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*, Nature **404**, 168–171 (2000).
- [5] J. R. Groza, *Sintering of nanocrystalline powders*, International Journal of Powder Metallurgy **35**, 59–66 (1999).
- [6] J. R. Groza, *Nanosintering*, Nanostructured Materials **12**, 987–992 (1999).
- [7] S. Tsantilis und S. Pratsinis, *Soft- and Hard-Agglomerate Aerosols Made at High Temperatures*, Langmuir **20**, 5933–5939 (2004).
- [8] A. S. Edelstein und R. C. Cammarata, *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Institute of Physics, London, UK 1996.
- [9] R. M. German, *Sintering Theory and Practice*, Wiley-Interscience 1996.
- [10] M. N. Rahaman, *Ceramic Processing and Sintering*, Marcel Dekker, Inc., 2. Aufl. 2003.
- [11] T. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press 1996.
- [12] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vaille, B. Palpant und J. Lerme, *Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties*, Journal of Physics D: Applied Physics **30**, 709 (1997).

- [13] L. Bardotti, P. Jensen, A. Hoareau, M. Treilleux und B. Cabaud, *Experimental Observation of Fast Diffusion of Large Antimony Clusters on Graphite Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 4694–4697 (Jun 1995).
- [14] L. J. Lewis, P. Jensen und J.-L. Barrat, *Melting, freezing, and coalescence of gold nanoclusters*, Phys. Rev. B **56**, 2248–2257 (Jul 1997).
- [15] P. Song und D. Wen, *Surface Melting and Sintering of Metallic Nanoparticles*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **10**, 8010–8017(8) (2010).
- [16] S. Tsyganov, J. Kästner, B. Rellinghaus, T. Kauffeldt, F. Westerhoff und D. E. Wolf, *Analysis of Ni nanoparticle gas phase sintering*, Phys. Rev. B **75**, 045421 (Jan 2007).
- [17] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press 1991.
- [18] L. Mädler, A. A. Lall und S. K. Friedlander, *One-step aerosol synthesis of nanoparticle agglomerate films: simulation of film porosity and thickness*, Nanotechnology **17**, 4783 (2006).
- [19] T. Schwager, D. E. Wolf und T. Pöschel, *Fractal Substructure of a Nanopowder*, Phys. Rev. Lett. **100**, 218002 (May 2008).
- [20] D. E. Wolf, T. Pöschel, T. Schwager, A. Weuster und L. Brendel, *Fractal Substructures due to Fragmentation and Reagglomeration*, in *Powders and Grains*, herausgegeben von M. Nakagawa und S. Luding, S. 859. AIP, Melville, New York 2009.
- [21] D. Kadau, H. Herrmann, S. Springman und A. Puzrin, *From shear bands to rapid flow: editorial*, Granular Matter **12**, 209–210 (2010), 10.1007/s10035-010-0183-x.
- [22] M. L. Eggersdorfer, D. Kadau, H. J. Herrmann und S. E. Pratsinis, *Fragmentation and restructuring of soft-agglomerates under shear*, Journal of Colloid and Interface Science **342**, 261 – 268 (2010).
- [23] M. L. Eggersdorfer, D. Kadau, H. J. Herrmann und S. E. Pratsinis, *Multiparticle Sintering Dynamics: From Fractal-Like Aggregates to Compact Structures*, Langmuir **27**, 6358–6367 (2011).
- [24] F. A. Nichols und W. W. Mullins, *Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion*, J. Appl. Phys. **36**, 1826–1835 (1965).
- [25] J. Heyraud, J. Métois und J. Bermond, *Surface melting and equilibrium shape; the case of Pb on graphite*, Journal of Crystal Growth **98**, 355–362 (1989), cited By (since 1996) 31.

- [26] P. Buffat und J.-P. Borel, *Size effect on the melting temperature of gold particles*, Phys. Rev. A **13**, 2287–2298 (1976).
- [27] M. Flüeli, P. Buffat und J.-P. Borel, *Real time observation by high resolution electron microscopy (HREM) of the coalescence of small gold particles in the electron beam*, Surface Science **202**, 343–353 (1988), cited By (since 1996) 24.
- [28] P. Jensen, *Growth of nanostructures by cluster deposition: Experiments and simple models*, Rev. Mod. Phys. **71**, 1695–1735 (Oct 1999).
- [29] R. L. Schwoebel, *Step Motion on Crystal Surfaces. II*, Journal of Applied Physics **40**, 614–618 (1969).
- [30] J. Villain, *Continuum models of crystal growth from atomic beams with and without desorption*, J. Phys. I France **1**, 19–42 (1991).
- [31] X. Yu und P. M. Duxbury, *Kinetics of nonequilibrium shape change in gold clusters*, Phys. Rev. B **52**, 2102–2106 (Jul 1995).
- [32] H. L. Zhu und R. S. Averbach, *Sintering processes of two nanoparticles: A study by molecular-dynamics*, Philosophical Magazine Letters **73**, 27–33 (1996).
- [33] H. Zhu und R. S. Averbach, *Sintering of Nano-Particle Powders: Simulations and Experiments*, Materials and Manufacturing Processes **11**, 905–923 (1996).
- [34] A. S. Barnard, *Modelling of nanoparticles: approaches to morphology and evolution*, Reports on Progress in Physics **73**, 086502 (2010).
- [35] M. Ke, S. A. Hackney, W. W. Milligan und E. C. Aifantis, *Observation And Measurement Of Grain Rotation And Plastic Strain In Nanostructured Metal Thin-Films*, Nanostructured Materials **5**, 689–697 (1995).
- [36] K. E. Harris, V. V. Singh und A. H. King, *Grain rotation in thin films of gold*, Acta Materialia **46**, 2623–2633 (1998).
- [37] C. S. Nichols, C. M. Mansuri, S. J. Townsend und D. A. Smith, *In situ studies of grain growth in thin metal films*, Acta Metallurgica et Materialia **41**, 1861–1868 (1993).
- [38] T. Yamasaki, Y. Demizu und Y. Ogino, *Grain rotation during grain growth of polycrystalline aluminum*, Grain Growth in Polycrystalline Materials II, Pts 1 and 2 **204-**, 461–466 (1996).
- [39] R. Theissmann, M. Fendrich, R. Zinetullin, G. Guenther, G. Schierning und D. E. Wolf, *Crystallographic reorientation and nanoparticle coalescence*, Phys. Rev. B **78**, 205413 (Nov 2008).
- [40] H. E. Exner, *Principles of Single Phase Sintering*, Bd. 1 von *Reviews on Powder Metallurgy and Physical Ceramics*, Freund Publishing House, Tel Aviv 1979.

- [41] L. Ding, R. L. Davidchack und J. Pan, *A molecular dynamics study of sintering between nanoparticles*, Computational Materials Science **45**, 247 – 256 (2009).
- [42] M. Fendrich, *Einfluss von Korngrenzen auf das Versintern zweier Partikel* (2005).
- [43] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford Science Publications 1975.
- [44] A. Einstein, *Über die von der molekularkinetische Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen*, Annalen der Physik **17**, 549–560 (1905).
- [45] M. Smoluchowski, *Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen*, Annalen der Physik **21**, 756–780 (1906).
- [46] H. A. Kramers, *Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions*, Physica **7**, 284–304 (1940).
- [47] G. H. Vineyard, *Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **3**, 121–127 (1957).
- [48] B. Davidovitch, D. Ertas und T. C. Halsey, *Ripening of porous media*, Phys. Rev. E **70**, 031609 (Sep 2004).
- [49] J. Frenkel, *Viscous Flow of Crystalline Bodies under the Action of Surface Tension*, J. Phys. (USSR) **IX**, 385–391 (1945).
- [50] J. Rockland, *The determination of the mechanism of sintering*, Acta Metallurgica **15**, 277 – 286 (1967).
- [51] W. Schatt, E. Friedrich und K. P. Wieters, *Dislocation-Activated Sintering*, Rev. Powder Met. Phys. Ceram. **3**, 1–111 (1986).
- [52] G. C. Kuczynski, *Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles*, Trans. AIME **185**, 169–178 (1949).
- [53] W. D. Kingery und M. Berg, *Study of the Initial Stages of Sintering Solids by Viscous Flow, Evaporation-Condensation, and Self-Diffusion*, Journal of Applied Physics **26**, 1205–1212 (1955).
- [54] R. L. Coble, *Initial Sintering of Alumina and Hematite*, Journal of the American Ceramic Society **41**, 55–62 (1958).
- [55] A. Suzuki und Y. Mishin, *Atomic mechanisms of grain boundary diffusion: Low versus high temperatures*, Journal of Materials Science **40**, 3155–3161 (2005), 10.1007/s10853-005-2678-0.
- [56] G. Theunissen, A. Winnubst und A. Burggraaf, *Sintering kinetics and microstructure development of nanoscale Y-TZP ceramics*, Journal of the European Ceramic Society **11**, 315 – 324 (1993).

- [57] Y. Hiram und A. Nir, *A simulation of surface tension driven coalescence*, Journal of Colloid and Interface Science **95**, 462 – 470 (1983).
- [58] W. Koch und S. K. Friedlander, *The effect of particle coalescence on the surface area of a coagulating aerosol*, Journal of Colloid and Interface Science **140**, 419–427 (1990).
- [59] T. Hawa und M. R. Zachariah, *Coalescence kinetics of unequal sized nanoparticles*, Journal of Aerosol Science **37**, 1 – 15 (2006).
- [60] F. Westerhoff, R. Zinetullin und D. E. Wolf, *Kinetic Monte-Carlo simulations of sintering*, in *Powders and Grains*, herausgegeben von R. Garcia-Rojo, H. Herrmann und S. McNamara, S. 641–645. A. A. Balkema, Rotterdam 2005.
- [61] D. E. Wolf, L. Brendel, M. Fendrich und R. Zinetullin, *Nanopowder Sintering*, in *Nanoparticles from the gas-phase*, herausgegeben von A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel und C. Schulz, Springer-Verlag, Berlin (im Druck).
- [62] A. Pimpinelli und J. Villain, *Physics of Crystal Growth*, Cambridge University Press 1998.
- [63] D. W. Readey, T. Quadir und J. Lee, *Effects of Vapor Transport on Microstructure Development*, in *Ceramic Microstructures '86*, herausgegeben von J. A. Pask und A. G. Evans, S. 485–496, Plenum Press, New York 1988.
- [64] B. J. Kellett und F. F. Lange, *Thermodynamics Of Densification .1. Sintering Of Simple Particle Arrays, Equilibrium-Configurations, Pore Stability, And Shrinkage*, Journal of The American Ceramic Society **72**, 725–734 (Mai 1989).
- [65] J. Pan, H. Le, S. Kucherenko und J. A. Yeomans, *A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion*, Acta Materialia **46**, 4671 – 4690 (1998).
- [66] F. F. Lange und B. J. Kellett, *Thermodynamics Of Densification .2. Grain-Growth In Porous Compacts And Relation To Densification*, Journal of The American Ceramic Society **72**, 735–741 (Mai 1989).
- [67] C. Greskovich und K. W. Lay, *Grain Growth in Very Porous Al_2O_3 Compacts*, Journal of the American Ceramic Society **55**, 142–146 (1972).
- [68] T. K. Gupta, *Possible Correlation Between Density and Grain Size During Sintering*, Journal of the American Ceramic Society **55**, 276–277 (1972).
- [69] N. Combe, P. Jensen und A. Pimpinelli, *Changing Shapes in the Nanoworld*, Phys. Rev. Lett. **85**, 110–113 (2000).
- [70] K. Binder und D. W. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics: An Introduction*, Springer-Verlag 1992.

- [71] S. P. Meyn und R. L. Tweedie, *Markov Chains and Stochastic Stability*, Springer-Verlag 1993.
- [72] M. Kotrla, *Numerical simulations in the theory of crystal growth*, Computer Physics Communications **97**, 82 – 100 (1996), High-Performance Computing in Science.
- [73] A. F. Voter, F. Montalenti und T. C. Germann, *Extending the time scale in atomistic simulation of materials*, Annual Review of Materials Research **32**, 321–346 (2002).
- [74] W. J. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, Yale University 1902.
- [75] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, *Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*, J. Chem. Phys. **21**, 1087–1092 (1953).
- [76] R. D. Mountain und D. Thirumalai, *Quantative measure of efficiency of Monte Carlo simulations*, Physica A: Statistical and Theoretical Physics **210**, 453–460 (1994).
- [77] J. E. Lennard-Jones, *On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A **106**, 463–477 (1924).
- [78] R. Zinetullin, *Zur Kalibrierung Kinetischer Monte-Carlo Simulationen durch Molekulardynamik*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen 2010.
- [79] L. Brendel, A. Schindler, M. von den Driesch und D. E. Wolf, *Different types of scaling in epitaxial growth*, Computer Physics Communications **147**, 111 – 114 (2002), Proceedings of the Europhysics Conference on Computational Physics Computational Modeling and Simulation of Complex Systems.
- [80] K. A. Fichthorn und W. H. Weinberg, *Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations*, J. Chem. Phys. **95**, 1090–1096 (1991).
- [81] G. Boisvert und L. J. Lewis, *Self-diffusion on low-index metallic surfaces: Ag and Au (100) and (111)*, Phys. Rev. B **54**, 2880–2889 (1996).
- [82] M. E. J. Newman und G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, Oxford University Press 1999.
- [83] R. Bennewitz, J. Crain, A. Kirakosian, J.-L. Lin, J. McChesney, D. Petrovykh und F. Himpsel, *Atomic scale memory at a silicon surface*, Nanotechnology **13**, 499–502 (2002), cited By (since 1996) 54.
- [84] H. Goldstein, C. P. Poole und J. L. Safko, *Klassische Mechanik*, WILEY-VCH 2006.

- [85] G. H. Gonnet und R. Scholl, *Scientific Computation*, Cambridge University Press 2009.
- [86] A. Dullweber, B. Leimkuhler und R. McLachlan, *Symplectic splitting methods for rigid body molecular dynamics*, The Journal of Chemical Physics **107**, 5840–5851 (1997).
- [87] W. Schiehlen, *Technische Dynamik*, Teubner Stuttgart 1986.
- [88] K. Shoemake, *Animating rotation with quaternion curves*, in *Proceedings of the 12th annual conference on Computer graphics and interactive techniques*, SIGGRAPH '85, S. 245–254, ACM, New York, NY, USA 1985, ISBN 0-89791-166-0.
- [89] S. MacLane und G. Birkhoff, *Algebra*, Chelsea Pub. Co., 3. Aufl. 1988.
- [90] M. Brady, *Trajectory Planning*, in *Robot Motion: Planning and Control*, herausgegeben von M. Brady, J. Hollerbach, T. Hohnson, T. Lozano-Perez und M. Mason, The MIT Press 1982.
- [91] A. Cayley, *On certain results relating to quaternions*, Philosophical Magazine **26**, 141–145 (1845).
- [92] E. Haug, *Computer aided kinematics and dynamics of mechanical systems*, Allyn and Bacon 1989.
- [93] D. Baraff. *An Introduction to Physically Based Modeling: Rigid Body Simulation I–Unconstrained Rigid Body Dynamics*, Tech. ber., Carnegie Mellon University (1997).
- [94] Sebastian und Reich, *Momentum conserving symplectic integrators*, Physica D: Nonlinear Phenomena **76**, 375 – 383 (1994).
- [95] R. D. Ruth, *A Canonical Integrati0n Technique*, Nuclear Science, IEEE Transactions on **30**, 2669–2671 (aug. 1983).
- [96] E. Forest und R. Ruth, *Fourth-order symplectic integration*, Physica D: Nonlinear Phenomena **43**, 105 – 117 (1990).
- [97] H. Yoshida, *Construction of higher order symplectic integrators*, Physics Letters A **150**, 262 – 268 (1990).
- [98] U. Ascher und P. L.R., *Computer methods for ordinary differential equations and differential-algebraic equations*, Philadelphia : Soc. f. Industrial and App. Mathematics 1998.
- [99] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens und K. R. Wilson, *A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters*, J. Chem. Phys. **76**, 637–649 (1982).

- [100] L. Verlet, *Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules*, Phys. Rev. **159**, 98–103 (1967).
- [101] M. Tuckerman, B. J. Berne und G. J. Martyna, *Reversible multiple time scale molecular dynamics*, J. Chem. Phys. **97**, 1990–2001 (1992).
- [102] N. S. Martys und R. D. Mountain, *Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions*, Phys. Rev. E **59**, 3733–3736 (1999).
- [103] I. P. Omelyan, *On the numerical integration of motion for rigid polyatomics: The modified quaternion approach*, Computers in Physics **12**, 97–103 (1998).
- [104] A. B. Bortz, M. H. Kalos und J. L. Lebowitz, *A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems*, Journal of Computational Physics **17**, 10–18 (1975).
- [105] R. Sedgewick, *Algorithmen in C++*, Addison-Wesley, 5. Aufl. 1999.
- [106] P. Šmilauer und S. Harris, *Determination of step-edge barriers to interlayer transport from surface morphology during the initial stages of homoepitaxial growth*, Phys. Rev. B **51**, 14798–14801 (1995).
- [107] A. Chatterjee und D. Vlachos, *An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods*, Journal of Computer-Aided Materials Design **14**, 253–308 (2007).
- [108] E. A. Mastny und J. J. de Pablo, *Melting line of the Lennard-Jones system, infinite size, and full potential*, The Journal of Chemical Physics **127**, 104504 (2007).
- [109] G. L. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile und W. A. Jesser, *Small particle melting of pure metals*, Thin Solid Films **144**, 297–308 (1986).
- [110] S. Nosé, *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods*, J. Chem. Phys. **81**, 511–519 (1984).
- [111] W. G. Hoover, *Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions*, Phys. Rev. A **31**, 1695–1697 (1985).
- [112] J. A. White, *Lennard-Jones as a model for argon and test of extended renormalization group calculations*, J. Chem. Phys. **111**, 9352–9356 (1999).
- [113] C. P. Herrero, *Isotope effects in structural and thermodynamic properties of solid neon*, Phys. Rev. B **65**, 014112 (2001).
- [114] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces*, Springer-Verlag Berlin 1970.

- [115] G. A. Chadwick und D. A. Smith, *Grain Boundary Structure and Properties*, Academic Press 1976.
- [116] R. W. Cahn, P. Haasen und E. J. Kramer, *Materials Science and Technology*, VILEY-VCH 1993.
- [117] D. G. Brandon, *Structure of High-angle Grain Boundaries*, Acta Metallurgica **14**, 1479–& (1966).
- [118] H. Van Swygenhoven, D. Farkas und A. Caro, *Grain-boundary structures in polycrystalline metals at the nanoscale*, Phys. Rev. B **62**, 831–838 (Jul 2000).
- [119] R. W. Balluffi, A. Brokman und A. H. King, *CSL/DSC lattice model for general crystal-crystal boundaries and their line defects*, Acta metallurgica **30**, 1453–1470 (1982).
- [120] S.-W. Chan und R. W. Balluffi, *Study of energy vs misorientation for grain boundaries in gold by crystallite rotation method – I: [001] twist boundaries*, Acta metallurgica **43**, 2191–2199 (1986).
- [121] S.-W. Chan und R. W. Balluffi, *Study of energy vs misorientation for grain boundaries in gold by crystallite rotation method – II: tilt boundaries and mixed boundaries*, Acta metallurgica **43**, 2191–2199 (1986).
- [122] G. Palumbo und K. T. Aust, *Structure-dependence of Intergranular Corrosion In High-purity Nickel*, Acta Metallurgica Et Materialia **38**, 2343–2352 (1990).
- [123] G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehigh, U. Erb und P. Lin, *On a More Restrictive Geometric Criterion for 'Special' CSL Grain Boundaries*, Scripta Materialia **38**, 1685 – 1690 (1998).
- [124] A. King und S. Shekhar, *What does it mean to be special? The significance and application of the Brandon criterion*, Journal of Materials Science **41**, 7675–7682 (2006), 10.1007/s10853-006-0665-8.
- [125] W. T. Read und W. Shockley, *Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries*, Phys. Rev. **78**, 275–289 (May 1950).
- [126] S.-J. Shih, M.-B. Park und D. J. H. Cockayne, *The interpretation of indexing of high Σ CSL grain boundaries from ceramics*, Journal of Microscopy **227**, 309–314 (2007).
- [127] A. Wald und J. Wolfowitz, *Confidence Limits for Continuous Distribution Functions*, The Annals of Mathematical Statistics **10**, pp. 105–118 (1939).
- [128] L. D. Brown, T. Tony Cai und A. DasGupta, *Interval Estimation for a Binomial Proportion*, Statistical Science **16**, 101–133 (2001).
- [129] A. Boomsma. *Confidence Intervals for a Binomial Proportion*, Tech. ber., University of Groningen (2006).

- [130] A. Agresti und B. A. Coull, *Approximate Is Better than Exact for Interval Estimation of Binomial Proportions*, The American Statistician **52**, pp. 119–126 (1998).
- [131] E. B. Wilson, *Probable inference, the law of succession, and statistical inference*, J. Amer. Statist. Assoc. **22**, 209–212 (1927).
- [132] J. Rankin und B. W. Sheldon, *In situ TEM sintering of nano-sized ZrO_2 particles*, Material Science and Engineering A **204**, 48–53 (1995).
- [133] D. L. Olynick, J. M. Gibson und R. S. Averback, *Trace oxygen effects on copper nanoparticle size and morphology*, Applied Physics Letters **68**, 343–345 (1996).
- [134] N. Guillou, L. Nistor, H. Fuess und H. Hahn, *Microstructural studies of nano-crystalline CeO_2 produced by gas condensation*, Nanostructured Materials **8**, 545 – 557 (1997).
- [135] M. Yeadon, J. C. Yang, R. S. Averback, J. W. Bullard, D. L. Olynick und J. M. Gibson, *In-situ observations of classical grain growth mechanisms during sintering of copper nanoparticles on (001) copper*, Appl. Phys. Lett. **71**, 1631–1633 (1997).

Teilpublikationen

D. E. Wolf, L. Brendel, M. Fendrich und R. Zinetullin, *Nanopowder Sintering*, in *Nanoparticles from the gas-phase*, herausgegeben von A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel und C. Schulz, Springer-Verlag Berlin (im Druck)

R. Theissmann, M. Fendrich, R. Zinetullin, G. Guenther, G. Schierning und D. E. Wolf, *Crystallographic reorientation and nanoparticle coalescence*, Phys. Rev. B **78**, 205413 (2008)

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht
enthalten.

